

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

FAKULTA TEXTILNÍ

Studijní program: **N3106 Textilní inženýrství**

Studijní obor: **Textilní materiálové inženýrství**

Katedra netkaných textilií

VÝROBA PŘÍZE Z NANOVLÁKEN

PRODUCTION OF YARN NANOFIBERS

Autorka: **Bc. Lucie Vysloužilová**

Vedoucí diplomové práce: **prof. RNDr. David Lukáš, CSc.**

Konzultant diplomové práce: **ing. Jiří Chvojka**

Počet stran textu: 60

Počet obrázků: 34

Počet tabulek: 9

Počet příloh: 10



Bc. Lucie Vysloužilová

P r o h l á š e n í

Prohlašuji, že předložená diplomová práce je původní a zpracoval/a jsem ji samostatně. Prohlašuji, že citace použitých pramenů je úplná, že jsem v práci neporušil/a autorská práva (ve smyslu zákona č. 121/2000 Sb. O právu autorském a o právech souvisejících s právem autorským).

Souhlasím s umístěním diplomové práce v Univerzitní knihovně TUL.

Byl/a jsem seznámen/a s tím, že na mou diplomovou práci se plně vztahuje zákon č.121/2000 Sb. o právu autorském, zejména § 60 (školní dílo).

Beru na vědomí, že TUL má právo na uzavření licenční smlouvy o užití mé diplomové práce a prohlašuji, že **s o u h l a s í m** s případným užitím mé diplomové práce (prodej, zapůjčení apod.).

Jsem si vědom toho, že užít své diplomové práce či poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem TUL, která má právo ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, vynaložených univerzitou na vytvoření díla (až do jejich skutečné výše).

V Liberci, dne 30.května 2009

.....

Podpis

P o d ě k o v á n í

Touto cestou bych ráda poděkovala vedoucímu diplomové práce prof. RNDr. Davidovi Lukášovi, CSc. za jeho podnětné rady, připomínky, ochotu a čas, který mi věnoval při zpracování diplomové práce. Chtěla bych také poděkovat za odborné vedení a podporu při psaní této práce.

Mé další poděkování patří konzultantovi ing. Jiřímu Chvojkovi za odborné rady v průběhu realizace experimentu, za jeho ochotu a připomínky.

Technickým pracovníkům Filipu Sanetníkovi a ing. Pavlovi Pokornému děkuji za pomoc při technických řešeních experimentální části, paní Denise Zálešákové za rady a ochotu při přípravě roztoků.

V neposlední řadě bych ráda poděkovala rodičům, přátelům a známým za podporu během celé doby studia.

ANOTACE

Práce popisuje výrobu paralelně orientované nanovláknenné vrstvy pomocí elektrostatického zvlákňování. Je zkoumáno a prakticky ověřeno konstrukční řešení kolektorů sloužících k ukládání nanovláken při jejich výrobě. Jelikož jsou nanovláknena primárně ukládána do míst s vyšším elektrickým potenciálem, jsou kolektory konstruovány takovým způsobem, aby při elektrostatickém zvlákňování vytvářely ve své blízkosti nehomogenní elektrostatické pole. Použitím nehomogenních kolektorů lze dosáhnout cíleného ukládání nanovláken a tedy i jejich orientace ve směru osy vláken.

Paralelně orientovaná nanovláknenná vrstva by mohla najít uplatnění v biomedicíně, konkrétně např. ve tkáňovém inženýrství, zejména pro kultivaci buněk svalové tkáně, či právě díky vysokému stupni orientace by mohlo dojít k jejímu využití jako biodegradabilní příze.

KLÍČOVÁ SLOVA

Elektrostatické zvlákňování, orientovaná nanovláknena, nanovláknenná příze, nehomogenní kolektory

ANOTATION

The thesis deals with processing of parallel oriented nanofibre layer by the means of electrospinning. The construction of collectors that are used for nanofibres laying during their production is researched and verified. Nanofibres are primarily laid in higher electrical potential places and therefore collectors are designed in such a way that they would form inhomogeneous electrostatic field in close proximity during the electrospinning. When using inhomogeneous collectors it is possible to achieve requested nanofibres laying as well as their orientation along fibre axis.

Parallel oriented nanofibre layer could be utilised in biomedicine especially in tissue engineering for culture cell of muscle tissue. Furthermore, this layer might be used as a biodegradable yarn due to high level of orientation of these fibres.

KEY WORDS

Electrospinning, oriented nanofibers, nanofiber yarn, inhomogeneous collectors

SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK

a	kapilární konstanta	délka [l]
E	intenzita elektrického pole	[V·m ⁻¹]
ε	permitivita vakua	[-]
F	síla	Newton [N]
F _c	síla kapilární	[N]
F _e	síla elektrická	[N]
g	gravitační zrychlení	[m.s ⁻²]
h	výška	metr [m]
k	vlnový vektor	[m ⁻¹]
l	délka	metr [m]
m	hmotnost	kilogram [kg]
m _p	plošná hmotnost	[kg.m ⁻²]
nm	nanometr	[10 ⁻⁹ m]
η	viskozita	[Pa.s]
η _r	relativní viskozita	
η _{sp}	specifická viskozita	
[η]	limitní viskozitní číslo	[cm ³ .g ⁻¹]
p _c	kapilární tlak	Pascal [Pa]
PVA	polyvinylalkohol	
PVB	polyvinylbutyral	
Q	elektrický náboj	Coulomb [C]
r	poloměr	metr [m]
ρ	hustota	[kg.m ⁻³]
SEM	rastrovací elektronový mikroskop	
t	čas	sekunda [s]
T	teplota	[°C]
TEM	transmisní elektronový mikroskop	
τ	tečné napětí	Pascal [Pa]
U	napětí	Volt [V]
v	rychlost	[m.s ⁻¹]
γ	povrchové napětí	[N.m ⁻¹]

OBSAH

1 ÚVOD	- 8 -
2 TEORETICKÁ ČÁST	- 9 -
2.1 Elektrostatické zvlákňování	- 9 -
2.1.1 Historie elektrostatického zvlákňování	- 9 -
2.1.2 Princip elektrostatického zvlákňování	- 11 -
2.1.3 Hladinové zvlákňování, metoda Nanospider TM	- 12 -
2.2 Nanovláknna	- 14 -
2.3 Polymery	- 15 -
2.3.1 Základní klasifikace polymerů	- 15 -
2.3.2 Elektrostaticky zvlákňitelné polymery	- 15 -
2.3.3 Roztoky polymerů použité pro experimenty	- 16 -
2.4 Parametry elektrostatického zvlákňování	- 17 -
2.4.1 Vliv elektrického napětí	- 17 -
2.4.2 Vliv koncentrace a viskozity polymerního roztoku	- 19 -
2.4.3 Vliv molekulové hmotnosti polymerního roztoku	- 21 -
2.4.4 Vliv povrchového napětí roztoku	- 23 -
2.4.5 Vliv vzdálenosti kapilára – kolektor	- 26 -
2.5 Vytváření vzorů	- 27 -
2.5.1 Typy kolektorů	- 27 -
2.6 Elektrostatika	- 30 -
2.6.1 Coulombův zákon	- 30 -
2.6.2 Elektrostatické pole, intenzita elektrického pole	- 31 -
3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	- 34 -
3.1 Použitá zařízení	- 34 -
3.1.1 Systém zvlákňovacího zařízení	- 34 -
3.1.2 Dávkovací zařízení – Injekční pumpa IPC 2050	- 35 -
3.1.3 Zdroj vysokého napětí	- 36 -
3.1.4 Kolektory	- 36 -
3.1.5 Rastrovací elektronový mikroskop VEGA - TESCAN	- 37 -
3.1.6 Obrazový analyzátor Lucia TM G	- 38 -
3.2 Použité zvlákňovací roztoky	- 38 -
3.2.1 Polyvinylalkohol	- 38 -
3.2.2 Polyvinylbutyral	- 39 -
3.3. Průběh experimentů	- 40 -
3.4 Obrazová analýza	- 48 -
3.4.1 Zjišťování hodnot průměrů vláken v nanovláknenných vrstvách	- 49 -
3.4.2 Zjišťování hodnot úhlů vláken v nanovláknenných vrstvách	- 55 -
4. ZÁVĚR	- 57 -
POUŽITÉ ZDROJE	- 59 -
SEZNAM PŘÍLOH	- 61 -

1 ÚVOD

Nanotechnologie patří mezi jednu z nejčastěji diskutovaných technologií současnosti. Není divu, nanometrický svět poskytuje nové možnosti, které dříve nebyly známy a teprve v posledních několika desetiletích s přínosem nových technologií, přicházejí možnosti dovolující do tohoto „nanosvěta“ proniknout a hlouběji jej poznat. Využití nanotechnologií je velmi rozsáhlé, zasahuje do mnoha známých oborů. Velmi populárním odvětvím využití nanovláken je oblast medicíny, kde je lze využít například při cílené dopravě léčiv, při tkáňovém inženýrství, ale také jako ochranné roušky či jako „obvazy“ sloužící k hojení ran. Bývají aplikovány v oblasti filtrace, chemickém či textilním průmyslu umožňujícím jejich využití například ve formě nanokompozitů, nemačkových hydrofóbních či nešpinících se tkanin, dále v automobilovém, leteckém, kosmickém a vojenském průmyslu, v oblasti elektroniky, až přes kosmetiku a mnohá další odvětví. Jedná se o vlákna, jejichž rozměry se pohybují řádově v nanometrickém měřítku. Jejich unikátní vlastnosti jim umožňují použití v široké škále oborů, stávají se stále diskutovanějším tématem a snad i z toho důvodu jsou nazývána „materiálem třetího tisíciletí.“

Nanovlákná vznikají z polymerních roztoků či tavenin několika způsoby. Jelikož je tato práce zaměřena na výrobu nanovláknenné příze, bude v práci podrobněji rozepsána pouze metoda elektrostatického zvlákňování, díky níž lze tyto délkové nanovláknenné útvary vyrábět. Elektrostatické zvlákňování je založeno na principu vzniku vláken nanometrických rozměrů z polymerních roztoků, popřípadě tavenin pomocí působení silného elektrického pole.

Předmětem této diplomové práce je vyrobení nanovláknenné příze pomocí různě tvarovaných kolektorů. Při dopadu vláken na kolektor by nastalo jejich paralelní ukládání, což by způsobilo i změnu vlastností oproti vrstvám z náhodně orientovaných vláken. Orientovaná vláknenná vrstva by mohla otevřít nové možnosti využití nanovláknenných materiálů například v oblasti biomedicíny, zejména pro kultivaci buněk svalové tkáně, při cíleném dávkování léčiv, jako biodegradabilní příze právě díky svému vysokému stupni orientace, či v elektronice.

2 TEORETICKÁ ČÁST

V teoretické části práce je rozvinuto téma elektrostatického zvlákňování. Práce zachycuje prvopočátky vzniku procesu elektrostatického zvlákňování, vysvětluje princip procesu a zabývá se také jeho procesními a systémovými parametry. Další část se zabývá vytvářením vzorů z nanovláken a v poslední části jsou rozebrány pojmy elektrostatika a kapilarita, neboť s elektrostatickým zvlákňováním úzce souvisí.

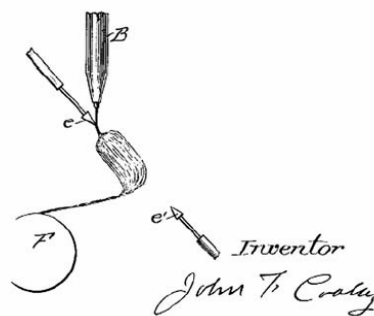
2.1 Elektrostatické zvlákňování

Elektrostatické zvlákňování se zabývá zvlákňováním polymerních roztoků či tavenin v elektrickém poli. Působením vysokého napětí nastává proces zvlákňování, tedy tvorby vláken z polymerního roztoku, popřípadě polymerní taveniny.

2.1.1 Historie elektrostatického zvlákňování

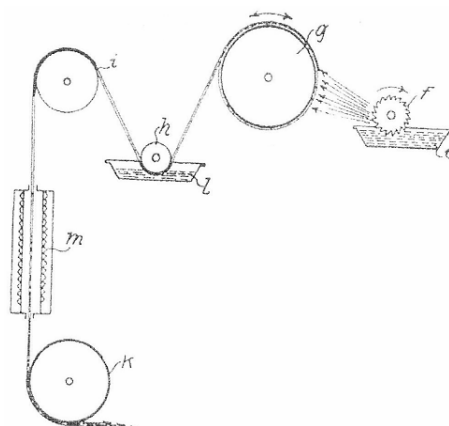
Fyzikálním vyšetřováním jevů spojených s elektrostatikou se zabýval již W. Gilbert kolem roku 1600. Objevil, že sférická kapka vody umístěna na suchém povrchu může být přiblížena jantarovou tyčinkou působením elektrostatických sil. Přibližně o dvě století později se chováním kapek v elektrostatickém poli zabýval Lord Rayleigh, který vypočítal omezení, ze kterého vyplývalo, že izolovaná kapka si dokáže udržet svůj poloměr do doby, než se stane nestabilní. Nestabilita způsobuje tvorbu dceřiných kapek, vyznačujících se přibližně desítkrát menším rozměrem, než má kapka původní, ze které vznikly. Proces tříštění kapek je opakován do té doby, dokud nezůstane pouze kapka jednotková.

První doklady týkající se elektrostatického zvlákňování polymerních roztoků popsali roku 1902 J. F. Cooley a W. J. Morton (příloha 1). Tentýž rok bylo patentováno Cooleyho zařízení pro elektrostatické zvlákňování (U.S. patent 692,631), které je zobrazeno na obr. 1 [2].



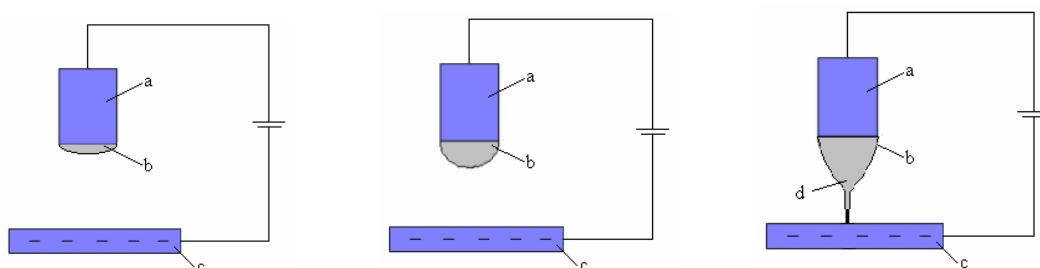
Obr. 1: Princip zařízení pro elektrostatičké zvlákňování (J. F. Cooley, 1902): Polymerní roztok je pomocí tubičky B přiveden k elektrickému poli působícímu mezi dvěma elektrodami e, e'. Důsledkem působení vysokého napětí dochází ke tvorbě nanovláken, která jsou následně ukládána na sběrací buben F. Převzato z [2].

Prvním, kdo popsal elektrostatičké zvlákňování a navrhl zařízení elektrosinner byl John Zeleny (r. 1914). Jeho zařízení se používá s drobnými změnami dodnes. O 20 let později (r. 1934) patentoval A. Formhals (příloha 1) vylepšenou verzi elektrostatičkého zvlákňovacího procesu pod názvem: „Zlepšení vztahující se k procesům a nástrojům pro produkci umělých vláken.“. Jednalo se o výrobu vláken z acetátu celulózy pomocí elektrostatičkých sil a jejich ukládání na pohyblivý kolektor, čímž by se umožnilo jistého stupně orientace vláken viz (obr. 2). Do roku 1944 má A. Formhals zaregistrovány ještě další čtyři patenty s vylepšenými postupy a s metodami pro elektrostatičké zvlákňování multi-komponentních vláken obsahujících více než jeden typ nanovláken [2].



Obr. 2: Schéma zařízení pro elektrostatičké zvlákňování (A. Formhals, 1934): Schéma zobrazuje elektrostatičké zvlákňování polymerního roztoku, který je vynášen z nádoby-c ozubeným kolem-f na vodivou obruč-g. Ozubené kolo a vodivá obruč tvoří dva opačně nabitě póly, mezi nimiž dochází ke vzniku elektrického pole, v němž vznikají vlákna. Ta jsou po zastavení vodivé obruče navázána na přízi a dále vedena přes vymývací zařízení-h, l přes kladku-i směrem k sušicímu a dloužicímu zařízení-m,k. Převzato z [3].

V 50. letech 20. století Vonnegut a Neubauer vynalezli zařízení fungující na principu elektrostatického rozprašování (tzv. Electrospraying). Zařízení vyrábělo proud vysoce elektrizovaných jednotných kapek s průměry okolo 0,1 mm. Na práci elektrostatického rozprašování navázal r. 1955 V. G. Drozin, který zkoumal rozptýl více kapalin do aerosolu pod vysokými elektrickými potenciály. Roku 1960 popsal sir G. Taylor (příloha 1) chování kapek umístěných v elektrickém poli, čímž pomohl k dalšímu rozvoji chápání principu elektrostatického zvlákňování viz (obr. 3). Chování kapky v elektrickém poli je nazýváno Taylorovým kuželem. H. L. Simons (příloha 1) popsal v roce 1966 výrobu nanovláken pomocí kovových mřížek k získání různě vzorovaných nanovláken o nestejné hustotě vláken. Patent určuje viskozitu, dielektrickou konstantu, vodivost a nestálost rozpouštědla jako klíčové parametry procesu [2].



Obr. 3: Princip vzniku Taylorova kužele: a) kapilára, b) polymerní kapka, c) uzemněný kolektor, d) Taylorův kužel

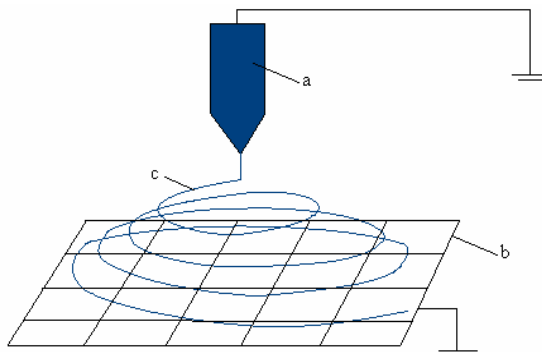
Roku 1966 patentoval Simons zařízení elektrosponner sloužící k výrobě velmi jemných a velmi lehkých netkaných textilií. Kladná elektroda byla ponořena přímo do polymerního roztoku, záporná připojena ke kolektoru, na který se vlákna ukládala. Roku 1971 zkonstruoval Baumgarten zařízení pro elektrostatické zvlákňování akrylových vláken s průměry od 0,05 do 1,1 mikronů. V 90. letech 20. století pokračovali výzkumem v oblasti elektrostatického zvlákňování D. H. Reneker a A. L. Yarin, kteří se zabývali zpracováním širokého rozsahu polymerních roztoků. Naopak prací v oblasti polymerních tavenin se zabývali Larrondo a St. J. Manley.

2.1.2 Princip elektrostatického zvlákňování

Principem elektrostatického zvlákňování je výroba vláken pomocí elektrostatických sil. Jedná se o zvlákňování roztoku polymeru, či polymerní taveniny v silném elektrickém poli, v němž pomocí elektrostatických sil dochází k výrobě velmi jemných vláken,

jejichž rozměry se pohybují řádově v nanometrickém měřítku. Elektrostatické zvlákňování je tedy proces vytváření nanovláken prostřednictvím elektricky nabitého proudu polymerního roztoku či polymerní taveniny.

Základní princip elektrostatického zvlákňování viz (obr. 4) spočívá v dávkování polymerního roztoku (popř. taveniny) pomocí stříkačky do špičky kapiláry, přičemž v tomto místě dochází ke vzniku polymerní kapky. Jelikož je stříkačka napojena na elektrodu, vzniká v roztoku vysoké napětí. Nabité ionty se pohybují v elektrickém poli směrem k opačně nabitě protější elektrodě a na polymerní kapalinu působí tahové síly. Jako reakce na přítomné elektrické pole dochází k tomu, že ve špičce kapiláry na polokulovité kapce polymeru vzniká tzv. Taylorův kužel viz (obr. 3). Při zvyšujícím se elektrickém napětí dochází v jistém okamžiku k překonání povrchového napětí polymerní kapaliny a proud kapaliny je vystříknut ze špičky kužele, přičemž je elektrickým polem směřován na uzemněný sběrač, na kterém jsou vlákna ukládána. Při průchodu kapaliny atmosférou dochází k odpařování rozpouštědla a na sběrač dopadají již suchá vlákna.



Obr. 4: Princip elektrostatického zvlákňování: a) kladně nabitá kapilára obsahující polymerní roztok, b) uzemněný kolektor, c) proud polymeru

2.1.3 Hladinové zvlákňování, metoda NanospiderTM

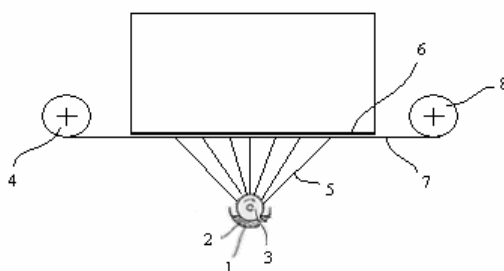
Ačkoliv se A. Formhals zabýval hladinovým zvlákňováním již kolem roku 1934, uchýlil se výzkum na dlouhá léta spíše ke zvlákňování z kapiláry. Nebylo ovšem možné docílit toho, aby se pomocí elektrostatického zvlákňování touto metodou vyráběla vlákna v průmyslovém měřítku. V několika posledních desetiletích se výzkum opět začal zabírat zvlákňováním z volné hladiny. Spolupráce týmů vědců katedry Netkaných

textilií Technické univerzity v Liberci, pod vedením prof. Jirsáka, ve spolupráci s firmou Elmarco vyvinula technologii zvanou NanospiderTM viz (obr. 5), která byla patentována roku 2005.



Obr. 5: Princip zařízení technologie NanospiderTM. Převzato z [17]

Jedná se o zařízení složené z rotujícího válce smáčeného v polymerním roztoku zobrazeného na obr. 6. Roztok je vynášen z nádoby válcem napojeným na zdroj vysokého napětí. Povrch válce může být hladký, popřípadě bývá opatřen různými tvary drážek. Na hladině polymerního roztoku vynášeného válcem nastává působením silného elektrického pole velké množství Taylorových kuželů. Při překonání povrchového napětí kapaliny je roztok vystříknut směrem k protielektrodě. Vláknina jsou ukládána na podkladový materiál - netkanou textilií Spun-bond (popřípadě papír) a navíjena na navíjecí válec.



Obr. 6: Schéma zařízení Nanospider: 1-nádoba s polymerním roztokem, 2-polymerní roztok, 3-rotací válec, 4-přívádčí válec, 5-proudy polymerního roztoku, 6-protielektroda, 7-podkladový materiál, 8-navíjecí válec

Výhodou technologie NanospiderTM je zvlákňování přímo z volné hladiny polymerního roztoku. Nepoužívá se žádných trysek ani kapilár, čímž odpadá zdlouhavé čištění, zanášení trysek a také nízká produktivita zařízení. Produktivita této technologie činí až 1 – 5 g/min (u elektrostatického zvlákňování z kapiláry 0,1 – 5 g/h), přičemž rychlost zvlákňování dnes dosahuje až 40 m/min. Zařízení NanospiderTM se vyznačuje snadnou

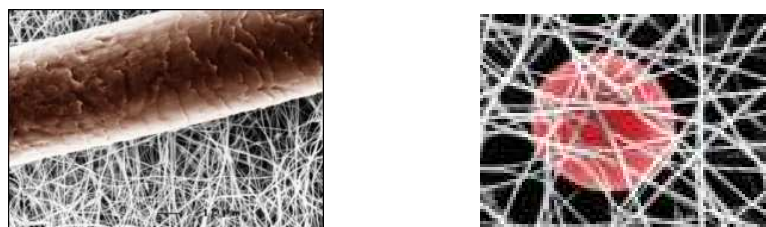
obsluhou, vysokou kvalitou nanovláknenného materiálu a již zmíněnou vysokou produkční kapacitou.

2.2 Nanovláknna

Nanovláknna mají být atraktivními materiály pro širokou řadu nejrůznějších aplikací především díky svému velkému specifickému povrchu a nanometrickým rozměrům. Předpona nano- pochází z řeckého „nanos“ nebo „nannos“, což v překladu znamená malý starý muž, tedy trpaslík. Nanovláknna bývají také označována jako „materiály třetího tisíciletí.“

Jedná se o vlákna s průměrem od několika nanometrů do 1 μm , přičemž rozměr 1 nm lze vyjádřit jako 10^{-9} m. Pro přiblížení se jedná o rozměr, který by obsáhl šíři tří atomů křemíku umístěných vedle sebe. Nanovláknna jsou velmi jemná vlákna viz (obr.7) s velkým měrným povrchem, nízkou plošnou hmotností (přibližně $0.5 - 5 \text{ gm}^{-2}$), jsou vysoce porézní, s malou velikostí pórů. Průměr vláken je menší než vlnová délka viditelného světla λ^* , což zapříčiňuje jejich „neviditelnost“ pod optickým mikroskopem. K jejich pozorování slouží tedy rastrovací elektronový mikroskop (SEM) a transmisní elektronový mikroskop (TEM). Mají vynikající tuhost, houževnatost a mechanické vlastnosti v poměru k jejich hmotnosti.

Nanovláknna nacházejí svá uplatnění v celé řadě oborů, jako je tkáňové inženýrství, cílená doprava léčiv, filtrace, nanokompozity, ochranné oděvy, kosmetika, solární plachty, a jiné.



Obr. 7: Porovnání nanovláken s lidským vlasem, lidskou buňkou a částicí pylu. Převzato z [19,20]

**) vlnová délka viditelného světla λ odpovídá rozmezí 400 – 700 nm*

2.3 Polymery

Polymer je dlouhý řetězec opakujících se jednotek. Skládá se z velkého množství vzájemně pospojovaných stavebních jednotek, tzv. segmentů, článků, strukturních jednotek, monomerů. Segmenty mají schopnost na sebe navazovat, čímž dochází ke vzniku tzv. řetězců, které jsou pro polymery typické. Počet takových strukturních jednotek v polymeru je označován jako polymerační stupeň, přičemž za polymer jsou považovány molekuly s polymeračním stupněm větším než 10^2 . Syntetické polymery mohou dosahovat polymeračního stupně 10^5 , některé přírodní polymery mohou obsahovat dokonce 10^9 strukturních jednotek [5].

2.3.1 Základní klasifikace polymerů

Polymery je možné dělit podle jejich odpovídající reakce na teplo. Dle této definice existují v podstatě dvě třídy polymerů, což jsou plasty a elastomery, přičemž plasty lze dále rozdělit na termoplasty a reaktoplasty (neboli termosety).

2.3.2 Elektrostaticky zvláknitelné polymery

Existuje řada polymerů (příloha 2), z nichž lze pomocí elektrostatického zvláknování získat velmi jemná vlákna o průměru menším než 3nm až po vlákna s průměrem 1μm. Doposud bylo touto metodou úspěšně zvlákněno více než padesát různých polymerů [4]. Elektrostaticky lze ovšem zvláknit nejen různé druhy polymerů (polyamidy, polylaktidy, ...), ale je možné využít i deriváty celulózy, polymerní směsi a polymery obsahující pevné nanočástice, popřípadě malé funkční molekuly. Z přírodních materiálů je v hojné míře zvláknován kolagen, který je využíván pro kožní náhrady, jeho levnější alternativa – želatina nebo chitosan využíváný např. k obnově chrupavek.

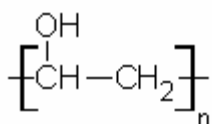
K elektrostatickému zvláknování je možné použít polymerní roztok nebo polymerní taveninu. Častěji je využíván polymerní roztok, neboť tavenina se oproti roztoku zvláknuje hůře, některé taveniny dokonce musí být zvláknovány ve vakuu. Jelikož tavenina má i vyšší viskozitu, nevznikají tak jemná vlákna jako je tomu u polymerních

roztoků. U vodných roztoků je nutné síťování některých polymerů a to z důvodu zamezení jejich rozpustnosti ve vlhkém prostředí. Má-li polymerní roztok příliš nízkou viskozitu, dochází k tomu, že nedojde ke vzniku Taylorova kužele, ale tryska se rozpadne na kapičky (tzv. electrospraying).

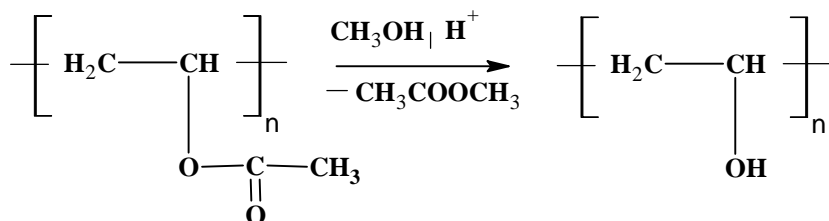
2.3.3 Roztoky polymerů použité pro experimenty

Pro použité experimenty byl jako primární polymer používán roztok polyvinylalkoholu. Pro ověření tvorby orientovaných vláken na kolektorech i s použitím jiného polymeru, následovalo zvlákňování z roztoku polyvinylbutyralu o koncentraci 10%.

Polyvinylalkohol

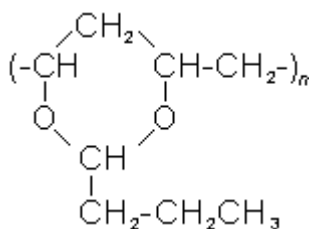


Polyvinylalkohol (PVA) je ve vodě rozpustný syntetický polymer, vzniká z polyvinylacetátu účinkem vody či alkoholu (hydrolýza nebo alkoholýza) v kyselém či alkalickém prostředí. Vinylalkohol není stálý, přechází na stabilnější formu, kterou je acetaldehyd, není tedy možná jeho přímá syntéza z monomeru vinylalkoholu.



Dle stupně hydrolýzy lze získat produkty obsahující pouze alkoholické skupiny nebo takové, ve kterých je určitá část acetátových skupin zachována. Lineární makromolekuly s polárními hydroxylovými skupinami jsou navzájem poutány silnými mezimolekulárními vazbami – vodíkovými můstky. Část hmoty je v krystalickém stavu, přičemž se stoupajícím stupněm hydrolýzy je tento podíl zvyšován [15].

Polyvinylbutyral



poly(2-propyl-1,3-dioxan-4,6-diyl-methylen)

Polyvinylbutyral (PVB) byl poprvé syntetizován roku 1935 a používá se převážně pro výrobu laminovaných skel (bezpečnostní skla v automobilech). Mezi dvě skleněné desky je umístěn film polyvinylbutyralu o tloušťce 0,3 – 0,5 mm. Vyrábí se z polyvinylalkoholu a butylaldehydu, má kaučukovité vlastnosti. Dojde-li k rozbití skla, jeho střepiny jsou zadrženy lepidlovou polyvinylbutyralovou folií [15].

2.4 Parametry elektrostatického zvlákňování

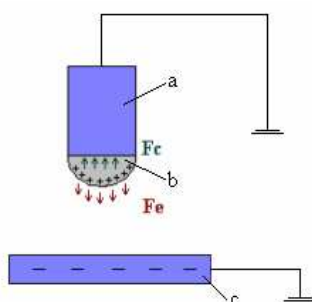
Aby bylo možné polymer zvláknit pomocí elektrostatického zvlákňování, musí splňovat jisté vlastnosti, na kterých závisí průběh elektrostatického zvlákňování a morfologie vytvořených vláken. V první řadě je důležité, dostat polymer do kapalné podoby a to buď ve formě roztoku nebo taveniny.

Dle [1] lze parametry elektrostatického zvlákňování rozdělit na parametry procesní a systémové. Mezi procesní parametry lze uvést např. intenzitu elektrického pole, elektrickou vodivost, vzdálenost mezi kapilárou a kolektorem a parametry okolního prostředí, jakými je např. teplota, vlhkost, rychlost proudění okolního vzduchu. Mezi systémové parametry se řadí např. molekulová hmotnost polymeru, jeho koncentrace, viskozita, povrchové napětí, vodivost, struktura, typ a vlastnosti použitého rozpouštědla, přidaná aditiva.

2.4.1 Vliv elektrického napětí

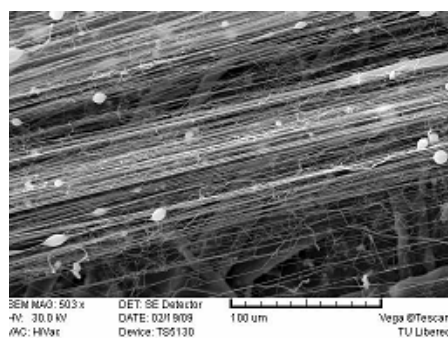
Při elektrostatickém zvlákňování nese polymerní kapka a následně polymerní vlákno náboj, neboť se nachází mezi nabitou kapilárou a uzemněným kolektorem uzavírajícím vzniklý elektrický obvod. Aby došlo k vytvoření Taylorova kužele a k možnosti vzniku

vlákna z polymerní kapky, je zapotřebí dodat dostatečně vysoké elektrické napětí, díky němuž dojde k překonání povrchového napětí roztoku [1]. Při elektrostatickém zvlákňování působí proti sobě síly elektrické F_e a síly kapilární F_c . Elektrické síly lze vyjádřit pomocí Coulombova zákona (viz kap. 2.6.1). Kapilární síly (viz kap. 2.4.4) jsou síly, které se snaží vtáhnout povrch kapaliny dovnitř kapiláry. Proti těmto silám kapilárním působí síly elektrické, které při překonání povrchového napětí způsobují vytrysknutí proudu polymerní kapaliny směrem k uzemněnému kolektoru viz (obr. 8).



Obr. 8: Schéma působení kapilárních a elektrických sil: a) špička kapiláry napojená na kladný zdroj vysokého napětí, b) polymerní kapka, c) uzemněný kolektor

Při nízkém elektrickém napětí zůstává polymerní kapka zavěšena na špičce kapiláry, přičemž proud polymerní kapaliny vzniká na spodní části této kapky. Vzniklá vlákna mají válcovitý tvar současně s ojedinělými korálovými defekty, jak je uvedeno na obr. 9. Při zvyšujícím se napětí dochází ke zmenšování polymerní kapky. Kapka je menšího průměru, proud kapaliny vzniká již uvnitř špičky kapiláry. Vlákna mají v podstatě válcovitou strukturu, přičemž je snižován výskyt korálových defektů. S dalším zvýšením napětí je zvlákňování zahájeno přímo ze špičky kapiláry bez viditelné kapky či kužele. Vlákna vyrobená při aplikování příliš vysokého napětí se vyznačují vysokou hustotou korálového defektu [1].



Obr. 9: Polyvinylalkohol s korálovým defektem

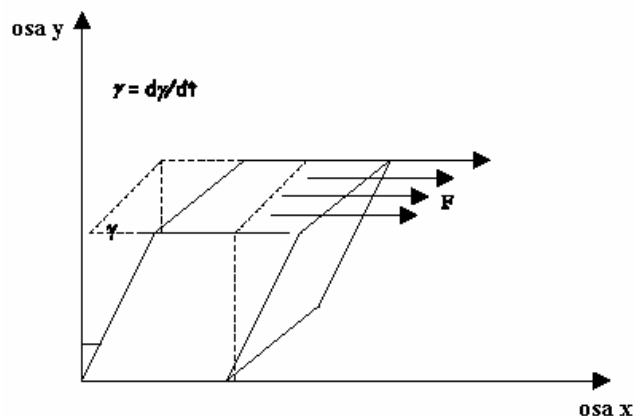
2.4.2 Vliv koncentrace a viskozity polymerního roztoku

Kapaliny jsou látky, které se účinkem i malé vnější síly trvale deformují, neboli tečou. Viskozita vyjadřuje odpor materiálu vůči toku. Závisí na typu polymeru, na jeho molekulové hmotnosti, koncentraci roztoku a na teplotě, přičemž s rostoucí teplotou viskozita exponenciálně klesá [2, 10].

Viskozita a koncentrace polymerního roztoku významným způsobem ovlivňují strukturu vznikajících nanovláken, přičemž s rostoucí koncentrací roste zároveň viskozita. Viskozita ovlivňuje průměr vláken, tvar kapky a také trajektorii polymerního proudu. Při velmi nízkých koncentracích polymerního roztoku nastává tvorba kapiček namísto polymerního proudu, což znamená, že nedochází k electrospinningu, ale nastává tzv. electrospraying, tedy elektrostatické rozprašování. S nižšími koncentracemi se objevuje tzv. korálový defekt, jehož hustota se snižuje s rostoucí koncentrací polymerního roztoku, až dojde téměř zcela k jeho vymizení.

Budou –li viskozita a povrchové napětí příliš velké, zabrání se tvorbě proudu kapaliny. Naopak příliš nízká viskozita a malé povrchové napětí by dovozovaly polymernímu roztoku volné odtékání ze špičky kapiláry.

Princip viskozity roztoku dle [2, 11] je znázorněn na obr. 10, který zobrazuje objem tekutin v oblasti smyku. Jedná se o film polymerního roztoku uzavřený mezi paralelními deskami. Jedna z desek je stacionární, druhá pohyblivá ve směru osy x při konstantní rychlosti v . Rychlost toku kapaliny je závislá na působení vnější síly F . Se zvyšující se vnější silou a zároveň se zmenšujícími se vnitřními silami působícími proti toku (vnitřní tření), dochází ke zvyšující se rychlosti toku kapaliny. Vnitřní tření je důsledkem tepelného pohybu a mezimolekulárních přitažlivých sil. Při proudění tekutiny vzniká v důsledku mezimolekulárních sil ve stykové ploše dvou vrstev pohybujících se různou rychlostí v tečné (smykové) napětí τ . Působením smykového napětí dochází k tomu, že rychlejší vrstva se snaží urychlovat vrstvu pomalejší a naopak vrstva pomalejší se snaží zpomalovat rychlejší vrstvu.



Obr. 10: Znáznornění smykového napětí působícího na objem kapaliny. Převzato z [2]

Smykové napětí τ [Pa] je dle Newtona přímo úměrné gradientu rychlosti $\frac{dv}{dy}$, kde dv je rozdíl rychlostí přilehlých vrstev [ms^{-1}], dy je vzdálenost těchto vrstev [m].

$$\tau = \frac{F}{A}, \quad (1)$$

kde τ [Pa] je smykové napětí, F [N] je působící síla, A [m^2] je plocha, na kterou síla působí. Viskozita η [Pa.s] jako míra odporu kapaliny vůči toku je definována rovnicí

$$\tau = \eta \cdot \frac{dv}{dy}, \quad (2)$$

kde τ je tečné (smykové) napětí působící na jednotkovou plochu při vzájemném posunu dvou paralelních vrstev kapaliny. Jednotkou tečného napětí je Pascal* [Pa].

Polymerní roztok patřící do skupiny vysokomolekulárních látek** má odlišné chování (tzv. ne-Newtonovské chování) oproti nízkomolekulárním kapalinám vyznačujících se tzv. Newtonovským chováním. K určení viskozity polymerního roztoku jsou tedy používány odlišné vztahy a veličiny.

*) Pascal [Pa] je základní jednotkou tlaku. Udává, jak velká síla působí na jednotkovou plochu [1m^2], tzn. $1\text{Pa} = \text{N} \cdot \text{m}^{-2}$.

**) mezi vysokomolekulární látky patří např. plastické látky, gely, suspenze, polymerní roztoky a taveniny a jiné.

Viskozita η [Pa.s] polymerního roztoku (při koncentraci c) v rozpouštědle majícím viskozitu η_0 je vhodně vyjádřena relativní viskozitou η_r

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0}, \quad (3)$$

specifickou viskozitou η_{sp} udávající poměrný přírůstek viskozity:

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}, \text{ tedy} \quad (4)$$

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 \quad (5)$$

redukovanou viskozitou η_{red} (tzv. viskozitní číslo):

$$\eta_{red} = \frac{1}{c} \left(\frac{\eta}{\eta_0} - 1 \right), \text{ neboli} \quad (6)$$

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c} \quad (7)$$

Postupnou úpravou dojde k získání limitního viskozitního čísla $[\eta]$ [$cm^3 \cdot g^{-1}$]:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} (\eta_{sp} / c). \quad (8)$$

Pro disperzní soustavy platí vztah

$$[\eta] = KM^a, \quad (9)$$

který udává závislost mezi viskozitou roztoku polymeru a jeho molekulovou hmotností. Ze vztahu je patrné, že viskozita zředěných roztoků polymerů $[\eta]$ se zvyšuje s rostoucí molekulovou hmotností M příslušného polymerního roztoku. Konstanty K a a závisejí na daném polymeru a rozpouštědle [1, 11].

2.4.3 Vliv molekulové hmotnosti polymerního roztoku

Molekulová hmotnost polymerního roztoku je měrou délky polymerního řetězce. Jelikož je polymer složen z velkého množství strukturních jednotek (monomerů), je tedy výsledná hmotnost polymeru rovna sumě molekulových hmotností jednotlivých

monomerů. Molekulová hmotnost souvisí přímo s viskozitou polymerního roztoku (viz. Kap. 2.4.2) a ovlivňuje rozpouštění polymeru. Má-li polymer vyšší molekulovou hmotnost, zvyšuje se tedy i jeho odpor k rozpouštění rozpouštědlem [1].

Molekulovou hmotnost polymeru lze získat několika způsoby. Pomocí průměrného čísla M_n (celková hmotnost jednotlivých hmotností molekul podělená počtem molekul N_i)

$$M_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}, \quad (10)$$

pomocí průměrné viskozity M_v

$$M_v = \left[\frac{\sum N_i M_i^{1+a}}{\sum N_i M_i} \right]^{1/a}, \quad (11)$$

kde a je konstanta. Dále dle průměrné hmotnosti M_w

$$M_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} = \frac{\sum w_i M_i}{\sum w_i}, \quad (12)$$

kde w_i je hmotnost koncentrovaných molekul s molekulovou hmotností M_i . Skládá –li se polymer z řetězců o stejné délce, platí, že

$$M_v = M_w = M_n \quad (13)$$

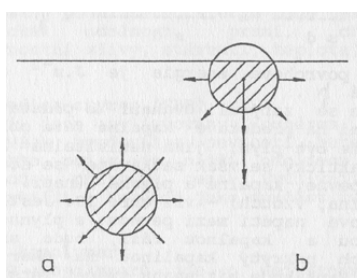
Pro reálné polymery potom platí [2]

$$M_w > M_v > M_n \quad (14)$$

S rostoucí délkou polymerního řetězce roste zároveň molekulová hmotnost polymerního roztoku, což má za následek zhoršení rozpustnosti polymeru v rozpouštědle. S vyšší koncentrací roztoku nastává i vyšší míra zaplétání řetězců, což vede ke snížení jejich pohyblivosti a zvýšení viskozity polymerního roztoku. Při zvlákňování roztoku o velmi nízké koncentraci dochází k elektrostatickému rozprašování, naopak vysoce koncentrovaný roztok omezuje vznik polymerního proudu.

2.4.4 Vliv povrchového napětí roztoku

Povrchové napětí kapaliny je důsledkem přitažlivých sil mezi molekulami. Dle obr. 11 lze pozorovat, že vektorový součet mezimolekulových sil působících na molekulu nacházející se uvnitř kapaliny je nulový, zatímco výslednice těchto sil působících na molekulu nacházející se u povrchu kapaliny způsobuje vtahování molekul do vnitřku částice. Z toho vyplývá, že kapaliny mají snahu zaujímat tvar s minimálním povrchem, čímž je tvar koule. Při snaze zvětšit povrch kapaliny je tedy zapotřebí působení síly, což je spjato se zvýšením energie částic, tzv. povrchové energie [10].



Obr. 11: Schéma k povrchovému napětí: a) molekula uvnitř kapaliny, b) molekula u povrchu kapaliny. Převzato z [10]

Bylo zjištěno, že povrchové napětí ovlivňuje tvorbu korálového defektu. Omezení výskytu korálového defektu lze tedy získat snížením povrchového napětí polymerního roztoku. Ke snížení povrchového napětí mohou přispět různé druhy použitých rozpouštědel, ovšem nižší povrchové napětí rozpouštědel není vždy vhodné pro elektrostatické zvlákňování.

Kapilarita

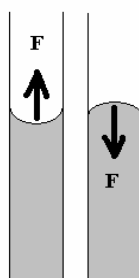
Pojmem kapilarita jsou označovány fyzikální jevy (tzv. kapilární jevy), které jsou úzce spojeny s povrchovým napětím kapaliny. Tyto jevy jsou pozorovány převážně v úzkých trubicích, tzv. kapilárách, odkud pochází také jejich označení.

Na volném povrchu kapaliny a také v blízkosti stěny nádoby se nacházejí molekuly kapaliny, které mezi sebou vzájemně přitažlivě působí (adheze). Tyto molekuly zároveň působí přitažlivě i s částicemi pevného tělesa (nádoby) a plynu nad volným povrchem kapaliny, což způsobuje zakřivení volné hladiny kapaliny. Směřuje –li výslednice

tohoto působení ven z kapaliny, vytvoří kapalina dutý vrchlík. V opačném případě, směřuje –li výslednice působení dovnitř kapaliny, utvoří se vypouklý kulový vrchlík nesmáčející stěny nádoby. Za přibližně rovinný lze považovat pouze volný povrch kapaliny nacházející se v místech dosti vzdálených od stěn nádoby, přičemž nádoba musí mít dostatečně velký vodorovný průřez. Při zakřivení volného povrchu kapaliny je výslednicí povrchových sil tlaková síla působící kolmo na hladinu (obr. 12). Vzniklá tlaková síla vyvolává kapilární tlak p_c [6]:

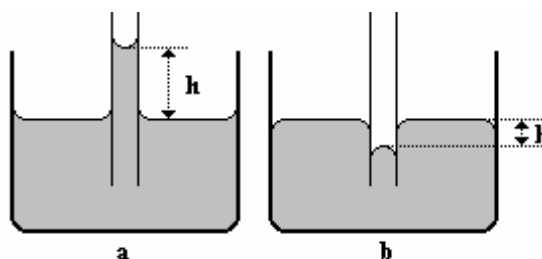
$$p_c = \frac{2\pi r \gamma}{\pi r^2} = \frac{2\gamma}{r}, \quad (25)$$

kde γ [Nm^{-1}] je povrchové napětí kapaliny, r [m] je poloměr kulového povrchu, p_c [Pa] je kapilární tlak.



Obr. 12: Zakřivení volného povrchu kapaliny

Je –li kapilára umístěna do kapaliny v nádobě, dochází ke zvýšení (snížení) hladiny v kapiláře. U kapalin smáčejících stěny nádoby je pozorováno zvýšení hladiny v kapiláře (tzv. Kapilární elevace, obr. 13a), u kapalin nesmáčejících stěny nádoby naopak dochází ke snížení hladiny v kapiláře (tzv. Kapilární deprese, obr. 13b).



Obr. 13: Kapilární jevy

Volný povrch kapaliny v kapiláře se ustálí v takové výšce h , při níž dojde k vyrovnání hydrostatické síly a síly F . Potom také dojde k tomu, že hydrostatický tlak bude roven tlaku kapilárnímu

$$h\rho g = \frac{2\gamma}{r}, \quad (26)$$

přičemž h [m] vyjadřuje výšku hladiny v kapiláře měřenou od povrchu kapaliny v nádobě, ρ [kg.m⁻³] je hustota, g [m.s⁻²] gravitační zrychlení, γ [Nm⁻¹] povrchové napětí kapaliny, r [m] je poloměr kulového povrchu.

Ze vztahu (26) vyplývá vztah pro určení výšky hladiny v kapiláře

$$h = \frac{2\gamma}{\rho g r}. \quad (27)$$

Ze vztahu je možné pozorovat, že výška hladiny h je přímo závislá na povrchovém napětí kapaliny γ a nepřímo závislá na poloměru kapiláry [6].

Pro elektrostatické zvlákňování je důležitým parametrem tzv. kapilární konstanta a vyjadřující délku kapiláry.

$$a = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}} \quad (28)$$

Pomocí kapilární délky a lze interpretovat kritické chování kapaliny pod vlivem vnějšího elektrostatického pole jako rovnováha mezi tlakem vyvolaným elektrickými silami $\frac{1}{2}\epsilon E_c^2$ a kapilárním tlakem $\frac{\gamma}{a}$ dle Youngova- Laplaceova zákona, který říká, že střední křivost povrchu je odhadnuta pomocí převrácené hodnoty kapilární délky $1/a$. Kapilární délka je tedy skrytou charakteristickou délkou hladiny kapaliny při elektrostatickém zvlákňování. Rovnost mezi elektrickými silami a kapilárním tlakem je odvozena ze vztahu pro kritickou hodnotu intenzity E_c , který vznikl po dosazení kritické hodnoty vlnového vektoru k_c do disperzního zákona [9]:

$$k_c = \frac{\epsilon E_0^2}{2\gamma} \quad (29)$$

$$\omega^2 = \left(\rho g + \gamma k^2 - \varepsilon E_0^2 k \right) \frac{k}{\rho} \quad (30)$$

$$E_c = \sqrt[4]{\frac{4\gamma\rho g}{\varepsilon^2}} \quad (31)$$

Zvlákňovací proces nastane při překonání kapilárních sil polymerní kapaliny působením elektrického pole. Při překonání kritické hodnoty intenzity E_c dojde k vytrysknutí proudu polymerní kapaliny z Taylorova kužele, tedy započítí procesu zvlákňování.

2.4.5 Vliv vzdálenosti kapilára – kolektor

Elektrostatické zvlákňování je ovlivňováno i vzdáleností kapiláry od uzemněného kolektoru. Dojde-li ke změně této vzdálenosti, změní se nejen doba letu vznikajících vláken, ale zároveň je ovlivňována i intenzita elektrického pole. Po vystříknutí proudu polymerní kapaliny ze špičky kapiláry směrem k uzemněnému kolektoru dochází k odpařování rozpouštědla a zároveň i ke dloužení vznikajících nanovláken.

Vzdálenost mezi kapilárou a uzemněným kolektorem by neměla být příliš malá, aby nedocházelo k vytváření jisker mezi elektrodami. Navíc při malé vzdálenosti bude mít polymerní kapalina k dispozici pouze krátkou dráhu letu, během níž nedojde k odpaření rozpouštědla, což způsobí, že na kolektor dopadají vlákna nevysušená, která se po dopadu deformují v průřezu a dochází k jejich vzájemnému slepování. Naopak, je-li tato vzdálenost příliš velká, klesá koncentrace dopadajících vláken na kolektor, přičemž vlákna se usazují i mimo kolektory. Při nepřilíš výrazných změnách vzdálenosti dochází ke změně průměru vznikajících nanovláken. Je-li tedy zvýšena vzdálenost mezi kolektorem a kapilárou, vznikají nanovlákna menších průměrů.

2.5 Vytváření vzorů

Pomocí základního principu elektrostatického zvlákňování je možné vytvořit nanovláknennou vrstvu tvořenou nahodile orientovanými vlákny. Z důvodu možnosti využití nanovláken ve více oborech a aplikacích je zapotřebí vytváření nejen nahodile orientovaných vláknenných vrstev, nýbrž i struktur s kontrolovanou orientací vláken, jedno-dimensionálních, dvou-dimensionálních, i třídimensionálních struktur a dalších nanovláknenných vrstev různých tvarů a vzorů. Z tohoto důvodu je nemalý důraz kladen i na kolektory, na které jsou nanovláknena ukládána a pomocí nichž lze docílit jisté orientace vláken při jejich ukládání.

2.5.1 Typy kolektorů

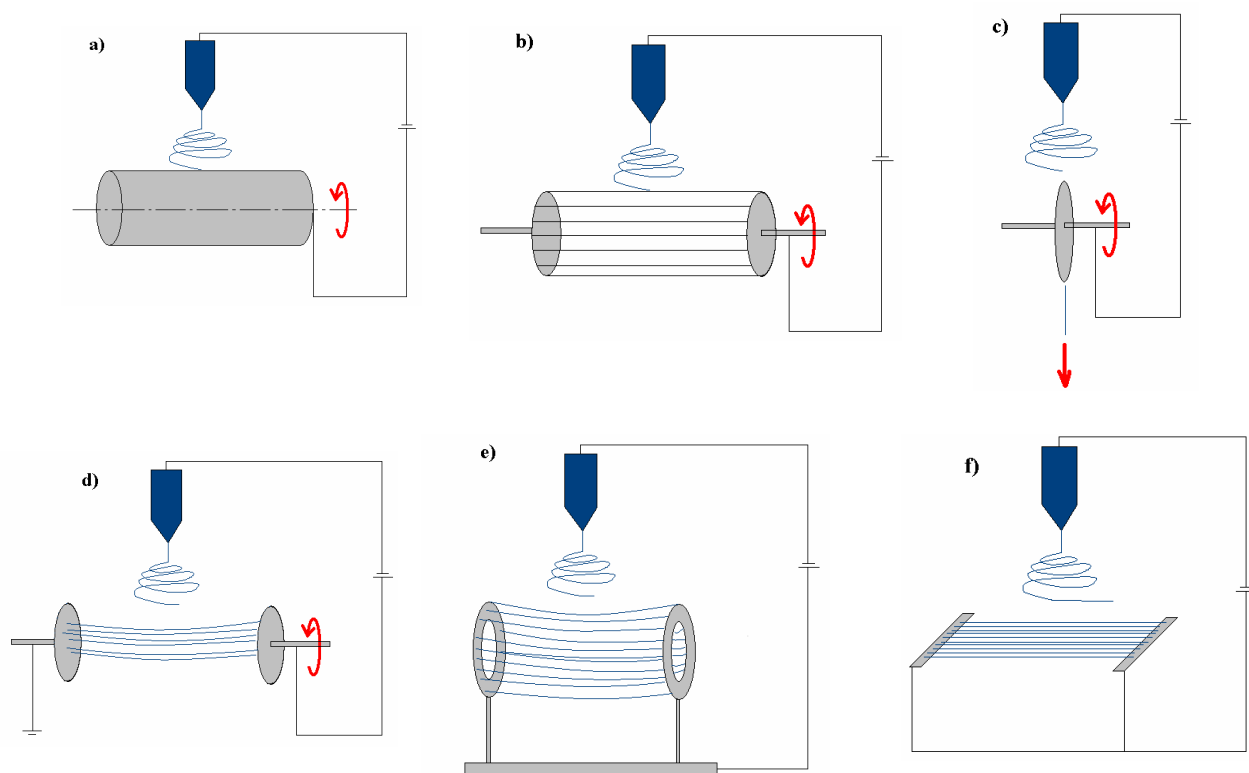
Existuje řada typů kolektorů umožňujících výrobu orientovaných nanovláken (obr. 14). Jedná se o vodivé materiály, v určité vzdálenosti od kapiláry, sloužící jako sběrače vyrobených vláken [1, 2]. Pomocí různých tvarů kolektorů je možné usměrnit vyráběná vlákna do požadovaných tvarů a seskupení.

Jedním z prvních způsobů tvorby orientovaných vláken je tzv. válcový kolektor zobrazený na obr. 14a. Jedná se o jednoduchou mechanickou metodu, kdy jsou na rotační válec ukládána vlákna podél jeho obvodu. Při zvlákňování vychází z kapiláry proud polymeru velmi vysokou rychlostí, je tedy zapotřebí přizpůsobit rychlost otáčení sběracího válce, která činí až několik tisíc otáček za minutu, což bývá obtížné. Použitím drátového válce viz (obr. 14b) je možné tvořit orientovaná nanovláknena i při velmi pomalých rychlostech (1 otáčka za minutu). Další možností orientace nanovláken je tzv. diskový kolektor na obr. 14c. Vlákna jsou ukládána na ostrou hranu rotujícího disku, čímž dochází k jejich orientaci. Z kolektoru jsou vlákna dále odváděna a ukládána [1].

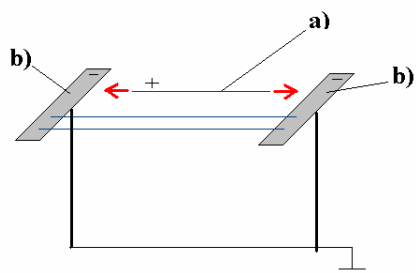
Orientaci vláken umožňuje dále dvojice diskových kolektorů viz (obr. 14d), prstencových kolektorů viz (obr. 14e), či dvojice paralelně umístěných destiček viz (obr. 14f). Metody ukládání na tyto typy kolektorů jsou poměrně jednoduchými, rychlými a levnými způsoby vytváření orientovaných nanovláken [1]. Navíc lze využít

rotace kolektorů, čímž je možné vyrábět nanovláknenné „příze“ opatřené zákrutem, což vedlo k využití těchto typů kolektorů v experimentální části. Použitím těchto paralelně umístěných dvojic kolektorů dochází k orientaci vláken při ukládání, neboť při zvlákňovacím procesu dochází ale zároveň nastává i dloužení vláken, neboť kladně nabitá vlákna jsou přitahována záporně nabitými deskovými kolektory.

Po vytrysknutí proudu polymerní kapaliny z kapiláry prochází polymer nejprve stabilní částí, následuje část nestabilní (bičování). V této fázi dochází k tomu, že vlákna změni svou orientaci z vertikální na horizontální, jak lze vidět na obr. 14. Po přiblížení takto orientovaných kladně nabitých nanovláken k záporně nabitému kolektoru nastane právě díky působení těchto elektrických sil k přitažení vlákna ke kolektoru a uložení vláken v požadovaném podélném směru. Zároveň dojde i ke dloužení ukládaných nanovláken, jak je zobrazeno na obr. 15.

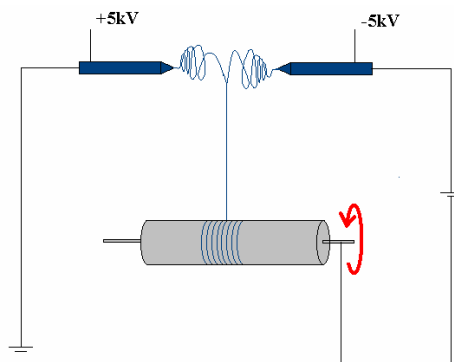


Obr. 14: Typy kolektorů k výrobě orientovaných nanovláken: a) válcový kolektor, b) drátový válec, c) diskový kolektor, d) dvojice diskových kolektorů, e) dvojice prstencových kolektorů, f) dvojice paralelních kolektorů



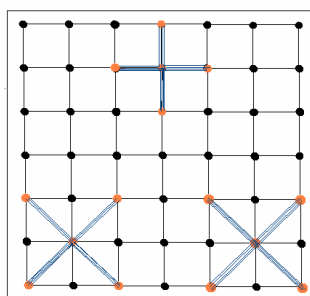
Obr. 15: Princip orientovaného ukládání nanovláken na nehomogenní kolektory: a) kladně nabitě nanovláknko, b) záporně nabitý kolektor

Další možností výroby orientovaných nanovláken je využitím dvou kapilár přivádějících polymer zobrazených na obr. 16 dle [18]. Kapiláry jsou opatřeny nábojem opačné polarity, přičemž hotová vlákna jsou ukládána na rotační sběrací válec.



Obr. 16: Dvoujehlové elektrostatické zvlákňování

Použitím destiček s vodivými dráty uspořádanými do tvaru předpokládaného výsledného vzoru vrstvy lze získávat vzorované vrstvy nanovláken (obr. 17). Díky této metodě je možné vytvořit nanovláknenné vrstvy nejrůznějších vzorů.



Obr. 17: Strukturovaná destička: černé body označují místa, kterými neprochází elektrický proud, oranžovou barvou jsou označeny body s procházejícím elektrickým proudem. Vlákna jsou tvořena mezi elektricky nabitými částmi, jsou vyznačena modrou barvou.

2.6 Elektrostatika

Elektrostatika je část fyziky, která se zabývá nepohybujícími se elektrickými náboji v elektrickém poli, tedy náboji nacházejícími se v uvažovaném pozorovaném systému v klidu. Zkoumá jevy v elektrostatickém poli, což je jednoduchá forma obecnějšího pole elektromagnetického [7].

2.6.1 Coulombův zákon

Coulombův zákon je hlavním zákonem elektrostatiky. Tělesa nabitá elektrickými náboji na sebe navzájem silově působí, neboť elektrický náboj je vázán na nějaké těleso [8]. Jsou-li v prostoru umístěny dva náboje Q_1 , Q_2 nacházející se od sebe ve vzdálenosti r , přičemž \vec{r} je vektor směřující od náboje Q_1 k náboji Q_2 , potom první náboj vytváří ve vzdálenosti r pole:

$$\vec{E}_1(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Q_1 \vec{r}}{r^3}, \quad (15)$$

přičemž E_1 [$\text{V}\cdot\text{m}^{-1}$] je intenzita elektrického pole, ϵ_0 je konstanta permitivity vakua (elektrická konstanta), která je bezrozměrnou veličinou. Q_1 [C] je elektrický náboj, r [m] vyjadřuje vzájemnou vzdálenost nábojů. Vektor \vec{r} míří od prvního náboje k náboji druhému. Pole tedy působí na druhý náboj elektrostatickou silou

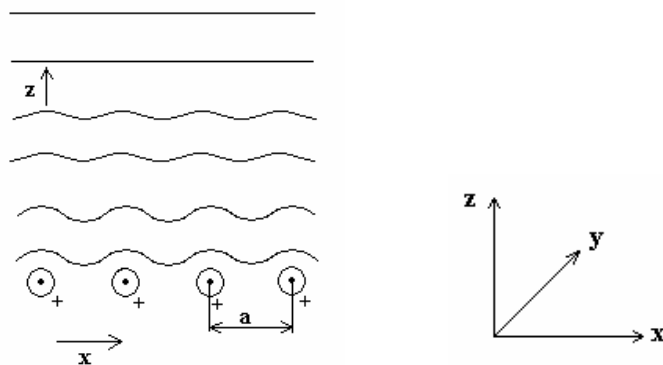
$$\vec{F}_{12} = \vec{E}_1 \cdot Q_2 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Q_1 Q_2 \vec{r}}{r^3}. \quad (16)$$

Vztah (16) je vektorovým vyjádřením Coulombova zákona [7]. Jednotkou elektrického náboje je jeden coulomb, 1C*.

*) Coulomb je náboj částic, které projdou za 1 sekundu průřezem vodiče, kterým prochází proud 1A (ampér), z toho tedy plyne, že $1\text{C} = 1\text{s} \cdot 1\text{A}$

2.6.2 Elektrostatické pole, intenzita elektrického pole

Existuje-li elektrostaticky nabitá mříž drátů, které jsou umístěny paralelně vedle sebe, ve vzájemné vzdálenosti a , přičemž je předpokládáno, že dráty jsou nekonečně dlouhé, intenzita elektrického pole E je nad a pod dráty identická. Intenzita elektrického pole působí kolmo k povrchu drátu, jak je znázorněno na obr. 18. Je-li prozkoumáno pole ve velké vzdálenosti nad rovinou drátů, jedná se o konstantní elektrické pole, právě takové, jako kdyby náboj byl v rovině rozdělen rovnoměrně. Se snižující se vzdáleností od roviny drátů se charakter pole začíná odchylovat od homogenosti. Objevují se větší výkyvy potenciálu, které se zvyšují s přibližováním k mřížce. Lze přitom pozorovat, že pole kolísá periodicky [12].



Obr. 18: Zobrazení ekvipotenciálních ploch v různých vzdálenostech od mřížky nabitých drátů. a = vzájemná vzdálenost drátů umístěných rovnoběžně s osou y . Intenzita působí ve směru osy z .

Každou periodickou veličinu je možné vyjádřit jako součet sinusových vln (Fourierova věta*). Jsou-li dráty umístěny v rovině xy rovnoběžně s osou y , lze pomocí Fourierovy věty dle [12] získat vzorec

$$\varphi(x, y) = F_n(z) \cos \frac{2\pi n x}{a}, \quad (17)$$

kde a je mezera mezi dráty a n je řád harmonické složky. Má-li jít o platný potenciál, musí v oblasti nad dráty (kde nejsou žádné náboje) splňovat Laplaceovu rovnici, tj. musí být

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} = 0, \quad (18)$$

přičemž

$$\begin{aligned}\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} &= -F_n(z) \left[\frac{2\pi n}{a} \right]^2 \cos\left(\frac{2\pi n x}{a}\right) \\ \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} &= \frac{d^2 F_n}{dz^2} \cos\left(\frac{2\pi n x}{a}\right)\end{aligned}\quad (19)$$

z čehož dle [21] vyplývá vztah:

$$\frac{d^2 F_n}{dz^2} = F_n \left(\frac{2\pi n}{a} \right)^2. \quad (20)$$

Je získána rovnice:

$$-F_n(z) \left[\frac{2\pi n}{a} \right]^2 \cos\left(\frac{2\pi n x}{a}\right) + \frac{d^2 F_n}{dz^2} \cos\left(\frac{2\pi n x}{a}\right) = 0 \quad (21)$$

Dle [13] dále vyplývá, že tedy musí platit:

$$F_n = A_n e^{-z/z_0}, \quad (22)$$

kde

$$z_0 = \frac{a}{2\pi n}. \quad (23)$$

*) *Fourierova věta – každá jednoznačně určená periodická funkce s opakující se periodou T a opakujícím se kmitočtem f_0 ($f_0 = 1/T$), která má v intervalu konečný počet extrémů a nespojitostí, může být vyjádřena nekonečnou geometrickou řadou.*

$f(t) = a_0 + a_1 \cos \varpi_0 t + a_2 \cos 2\varpi_0 t + \dots + a_n \cos n\varpi_0 t + b_1 \sin \varpi_0 t + b_2 \sin 2\varpi_0 t + \dots + b_n \sin n\varpi_0 t$
Jedná se o Fourierův rozvoj, kde ϖ_0 je základní frekvence, a_0 je střední hodnota, $a_{1\dots n}$ jsou kosinusové složky, $b_{1\dots n}$ jsou sinusové složky, $1\dots n$ – tá harmonická, $a_{1\dots n}$, $b_{1\dots n}$ jsou Fourierovy součinitele. $a_1 \cos \varpi_0 t + b_1 \sin \varpi_0 t = A_1 \cos(\varpi_0 t - \varphi_1)$

$F(t) = A_0 + A_1 \cos(\varpi_0 t - \varphi_1) + A_2 \cos(\varpi_0 t - \varphi_2) + A_3 \cos(\varpi_0 t - \varphi_3) + \dots + A_n \cos(\varpi_0 t - \varphi_n)$
přičemž $A_1 \cos(\varpi_0 t - \varphi_1)$ je základní harmonická složka, ostatní složky jsou tzv. vyšší harmonické [13].

Výpočtem bylo tedy dle [12] zjištěno, že existuje-li Fourierova složka pole s n -tou harmonickou, bude se s výškou nad mřížkou z drátů exponenciálně zmenšovat s charakteristickou vzdáleností z_0 , což vyjadřuje, že půjde o prudký pokles. Při dalším vzdalování od mříže nastává ještě rychlejší pokles dalších harmonických. V homogenní části dochází k tomu, že zůstane pole nulové harmonické

$$\varphi_0 = -E_0 z, \quad (24)$$

které přechází v homogenní pole při velkém z .

Intenzita elektrického pole je využita při konstrukci kolektorů předurčených pro výrobu orientované nanovlákně vrstvy. Jsou použity kolektory s ostrými hranami vytvářející dle principu drátěné mřížky (viz výše) ve své blízkosti nehomogenní pole. Pomocí takto strukturovaných kolektorů je možné cíleně ukládat nanovlákněnou vrstvu a zabezpečit její jednosměrnou podélnou orientaci.

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

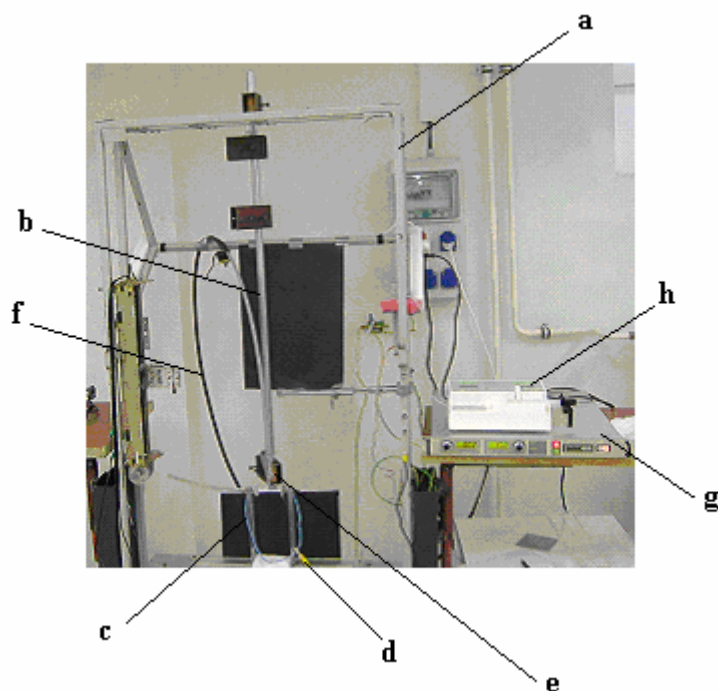
Cílem experimentální části bylo vytvořit vysoce paralelně orientovanou nanovláknennou vrstvu, která bude pro své vlastnosti předurčena k využití v biomedicíně, konkrétně např. ve tkáňovém inženýrství, zejména pro kultivaci buněk svalové tkáně, či právě díky vysokému stupni orientaci by mohlo dojít k jejímu využití jako biodegradabilní příze. Paralelní orientace vrstvy bude dosaženo použitím různých typů kolektorů, na něž budou vlákna ukládána.

3.1 Použitá zařízení

Zvlákňování probíhalo z kapiláry na různé typy nehomogenních kolektorů při použití zvlákňovacího zařízení napojeného na zdroj vysokého napětí. Roztok byl dávkován injekční stříkačkou pomocí dávkovacího zařízení do špičky kapiláry umístěné v držáku v nastavitelné výšce. Působením vysokého napětí nastal proces elektrostatického zvlákňování, přičemž vlákna byla ukládána na uzemněné kolektory umístěné pod kapilárou.

3.1.1 Systém zvlákňovacího zařízení

Systém zvlákňovacího zařízení viz (obr. 19) spočívá v uzemněném rámu opatřeném pomocnými nastavitelnými držáky, které lze využít pro umístění kapiláry či kolektoru. Pomocné držáky lze nastavit do libovolné výšky vymezené pouze délkou stojny, na níž jsou umístěny. Výhodou je možnost změny vzdálenosti kapilára – kolektor a také volba typu zvlákňování, přičemž typem zvlákňování je myšleno umístění kapiláry vzhledem k pozici kolektoru. Kapilára napojena na kladný zdroj vysokého napětí se nachází nad kolektorem, zvlákňování probíhá směrem dolů k uzemněnému kolektoru, či naopak, kdy je kapilára umístěna v části dolní, zvlákňování probíhá směrem vzhůru na kolektor umístěný nad kapilárou. Při experimentech bylo použito zvlákňování z kapiláry na uzemněný kolektor umístěný pod ní. Pomocí hadiček nastává propojení kapiláry s dávkovacím zařízením polymerního roztoku.



Obr. 19: Zařízení pro elektrostatické zvlákňování z kapiláry: a) rám zařízení, b) stojna, c) kolektor, d) uzemnění, e) pomocné nastavitelné zařízení držící kapiláru, f) vysokonapěťový kabel, g) zdroj vysokého napětí, h) dávkovací zařízení

3.1.2 Dávkovací zařízení – Injekční pumpa IPC 2050

Jako dávkovací zařízení sloužila injekční pumpa IPC 2050 firmy Polymer viz (obr. 20) sloužící k přesnému plynulému přivádění polymerního roztoku ke kapiláře pomocí hadiček. Do dávkovacího zařízení je upevněna injekční stříkačka o objemu 20 ml, na ni je napojena hadička vedoucí polymerní roztok směrem ke kapiláře. Zařízení je opatřeno digitálním displejem zobrazujícím rychlost dávkování, která je uváděna v ml/hod a lze ji regulovat pomocí tlačítek. Zařízení je uváděno do chodu tlačítkem sloužícím pro zapnutí, tlačítkem start je zahájeno dávkování, k vypnutí dojde tlačítkem stop.

Technické údaje dávkovacího zařízení:

- Rychlost dávkování: 0,1 – 999,9 ml/h (s krokem 0,1)
- Přesnost dávkování: $\pm 2 \%$
- Nastavení limitního tlaku: 30 – 150 kPa
- Napájení: síťové 230 V/50 Hz



Obr. 20: Dávkovací zařízení

3.1.3 Zdroj vysokého napětí

Privádění elektrického proudu probíhalo pomocí kladného zdroje vysokého napětí firmy Glassmann viz (obr. 21). Uzemněný zdroj s rozsahem 0 – 50 kV byl napojen ke kapiláře, díky čemuž došlo k jejímu kladnému nabití. Zdroj je opatřen spínacím tlačítkem pro zapnutí a vypnutí zdroje, tlačítkem pro přivádění a vypnutí elektrického napětí, regulátory proudu a napětí a displeji zobrazujícími hodnoty přiváděného napětí a proudu.



Obr. 21: Přední panel kladného zdroje vysokého napětí Glassmann

3.1.4 Kolektory

Aby bylo docíleno vysoce orientované vláknenné vrstvy, je zapotřebí zvolit vhodné typy kolektorů umožňující vláknům vysokou orientaci ve směru jejich osy. K dosažení této vysoké orientace slouží kolektory, jejichž použitím lze získat v jejich blízkosti nehomogenní elektrostatické pole. Nehomogenita pole ovlivňuje ukládání nanovláknenné vrstvy na kolektor, neboť vlákna bývají přednostně ukládána do míst s vyšším elektrickým potenciálem (viz kap. 2.6.2). Vzhledem k tomu byly voleny typy kolektorů

s ostrými hranami, popřípadě kolektory z drátů, což mělo zapříčinit směřování vláken právě do těchto míst, čímž by bylo docíleno jejich řízené orientace.

Pro experimenty byly použity nehomogenní kolektory z měděných drátků, diskové kolektory o průměrech 87 mm a následně 25 mm, kolektory tvořené korunkovými uzávěry s ostrými hranami a obdélníkové kolektory.

3.1.5 Rastrovací elektronový mikroskop VEGA - TESCAN

Zhotovené vlákenné vzorky byly zkoumány na rastrovacím elektronovém mikroskopu VEGA TESCAN viz (obr. 22) umístěném na Katedře textilních materiálů. Mikroskop pracuje s rozlišením 3,5 nm, umožňuje zvětšení v rozmezí hodnot 20 – 500 000. Je složen ze čtyř částí tvořených fyzikální částí mikroskopu, elektronikou, počítačem a softwarem. Fyzikální část mikroskopu obsahuje tubus, vakuový systém a komoru s manipulátorem a detektory. V této části vzniká obraz povrchu zkoumaných vzorků. Dochází ke vzniku, formování a vychylování fokusovaného elektronového svazku dopadajícího na povrch vzorků. Vývěvy umožňují evakuovat prostor, vakuový systém zabezpečuje v prostoru tubusu a komory existenci vysokého vakua, které je potřebné pro činnost mikroskopu. Pomocí počítače a softwaru je možné s fyzikální částí komunikovat, analyzovat a ukládat zobrazené snímky. Přístroj pracuje s tlakem dosahujícím hodnoty $5 \cdot 10^{-3}$ Pa a s urychlovacím napětím 0,5 – 30 kV.



Obr. 22: Fyzikální část rastrovacího elektronového mikroskopu VEGA – TESCAN. Převzato z [18]

3.1.6 Obrazový analyzátor Lucia™ G

Obrazový analyzátor Lucia™ G slouží ke snímání, archivaci a k automatickému nebo ručnímu měření zkoumaného vzorku. Umožňuje komunikaci mezi snímacím zařízením, snímací kartou a počítačem. Zpracovává a analyzuje digitální obrazy s rozlišením 752 x 524 pixelů a hloubkou 24 bite. Pomocí obrazového analyzátoru lze měřit například průměry, úhly a délky vláken. Zpracované obrazy lze ukládat do standardních obrazových formátů jpg., bmp., tif., rle. a podobně. Obrazový analyzátor sloužil ke měření průměrů vláken z vytvořených SEM snímků a také ke zjištění orientace nanovlákněné vrstvy zjištěním úhlů vláken.

3.2 Použité zvlákňovací roztoky

Při experimentech byly používány zvlákňovací roztoky, které jsou blíže popsány v kapitole 2.8. Pro přípravu roztoků polyvinylalkoholu byl použit PVA firmy Novácke chemické závody a. s. pod obchodním názvem Sloviol®R vyrobený alkalickou hydrolýzou polyvinylacetátu v metanolu. K přípravě 10% roztoku PVB byl použit Mowital 60T firmy Purarai.

3.2.1 Polyvinylalkohol

Prvním polymerním roztokem, který byl použit k elektrostatickému zvlákňování, byl vodný roztok polyvinylalkoholu o koncentraci 12% bez přidaných síťovacích činidel připravený dle následujícího receptu:

- 37,5 ml roztoku 16hm% PVA
- 12,5 ml destilované vody

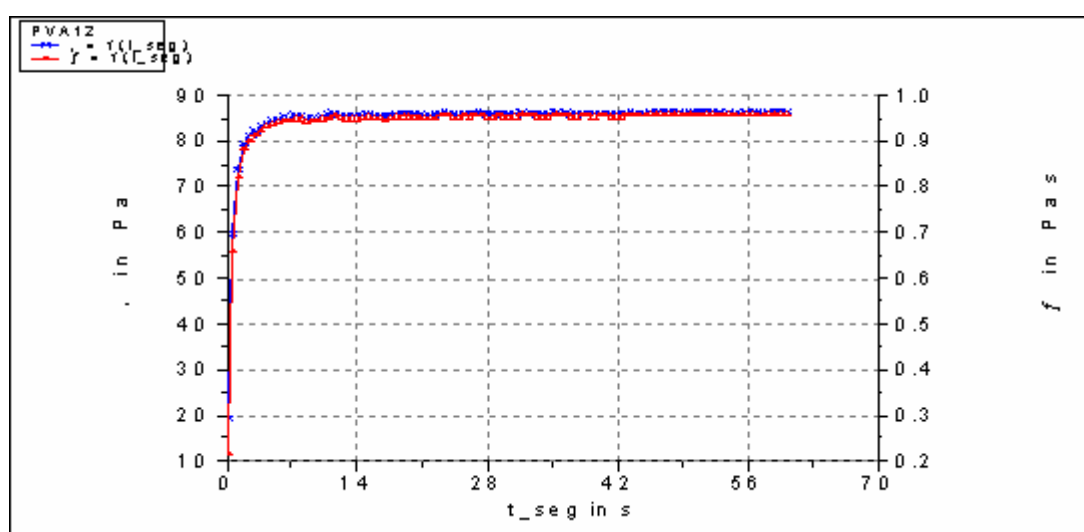
Připravený roztok byl míchán na míchacím zařízení při rychlosti 300 otáček za minutu po dobu 2h.

Pro možnost manipulace s vytvořenými vzorky a testování jejich orientace následovalo použití roztoku PVA o koncentraci 12% s použitím síťovacích činidel z důvodu

zamezení nestability vytvořené nanovlákněné vrstvy. Roztok byl namíchán následujícím způsobem:

- 50 ml roztoku 16hm% PVA
- 0,48 ml glyoxalu
- 0,25 ml kyseliny fosforečné
- 12 ml destilované vody

Připravený roztok byl míchán na míchacím zařízení při rychlosti 300 otáček za minutu po dobu 2h. Viskozita namíchaného roztoku byla měřena na zařízení Roto visco 1 firmy Haake viz (graf 1). Průměrná viskozita 12%PVA činila 0,93991 Pa.s.



graf 1: viskozita 12% roztoku PVA

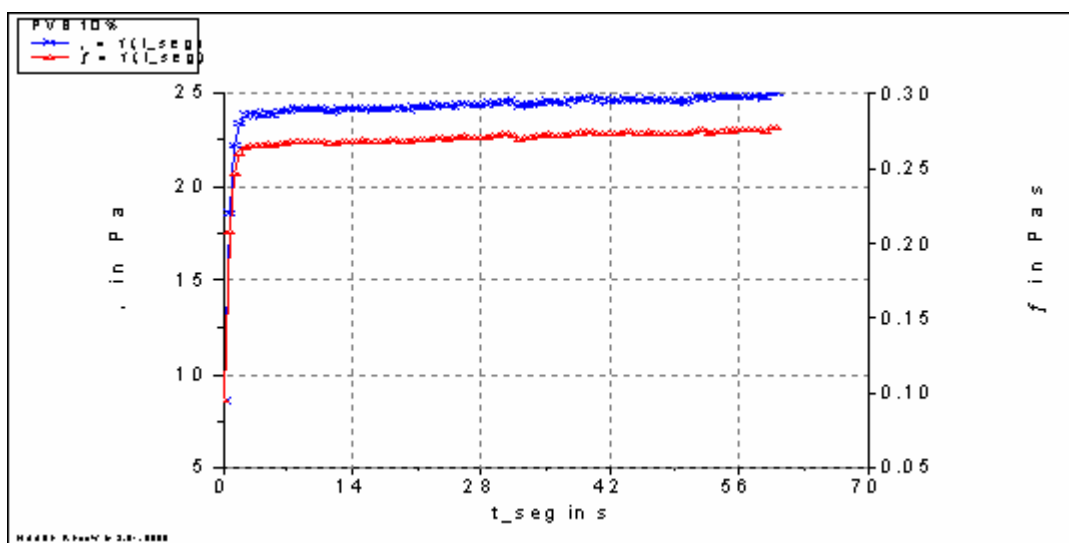
3.2.2 Polyvinylbutyral

Po příznivých výsledcích získaných zvláknováním vodného roztoku PVA, následovalo zvláknování roztoku polyvinylbutyralu (PVB) o koncentraci 10%, který byl připraven následujícím způsobem:

- 5 g Mowitalu B 60T
- 45 g ethanolu

Po zhotovení roztoku následovalo jeho promíchání na míchacím zařízení při rychlosti 300 otáček za minutu po dobu 4h. Viskozita namíchaného roztoku byla měřena na

zařízení Roto visco 1 firmy Haake viz (graf 2). Průměrná viskozita 10% PVB činila 0,268418 Pa.s.



graf 2: viskozita 10% roztoku PVB

3.3. Průběh experimentů

Experimenty probíhaly na zvlákňovacím zařízení popsaném výše. Zvlákňování probíhalo z kapiláry směrem k uzemněnému kolektoru umístěném v určité vzdálenosti pod ní. Byly použity různé druhy nehomogenních kolektorů, počínaje kolektory z měděných drátů, přes diskové kolektory, kolektory tvořené korunkovými uzávěry až po obdélníkové kolektory.

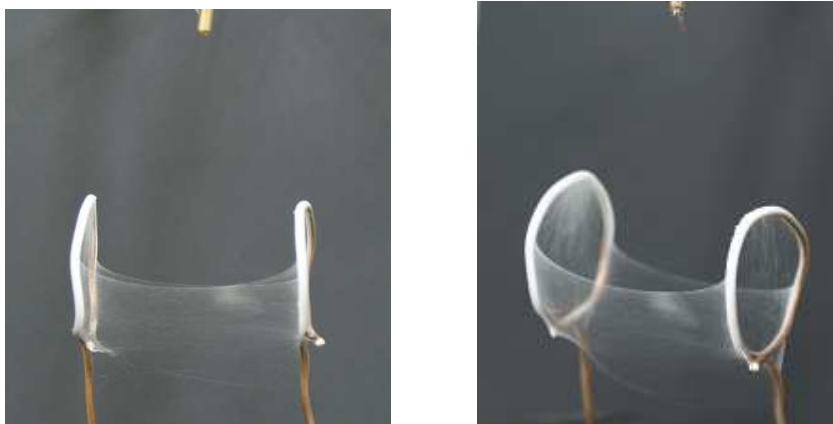
Experiment 1

První pokusy vyrobit orientovaná nanovlákná probíhaly na dvojici uzemněných prstenců z měděných drátů, dle [14]. Prstence viz (obr. 24) o průměru 28 mm ve vzájemné vzdálenosti 40mm, s průměrem měděného drátu 2 mm byly umístěny 30 mm pod špičkou kapiláry.



Obr. 24: Prstencový kolektor

Použitým polymerem byl polyvinylalkohol o koncentraci 12% bez přidanych síťovacích činidel. Zvlákňování započalo již při napětí +15,1 kV, tvořily se ovšem koráلكové defekty, bylo tedy zvýšeno na hodnotu +17 kV. Roztok byl dávkován dávkovacím zařízením nejprve rychlostí 0,4 ml/h, přičemž dávkování bylo postupně zvyšováno až na hodnotu 1,1 ml/h, která se pro probíhající proces jevila jako optimální. Prvotní ukládání vláken probíhalo na vnitřním obvodu prstenců, poté teprve následovalo ukládání vláken podélně mezi prstence. Jelikož docházelo k paralelnímu ukládání vláken, jak je zobrazeno na obr. 25, dle uvažovaného předpokladu, byl proveden experiment na totožných prstencových kolektorech, nyní ovšem za použití roztoku PVA o koncentraci 12% s přidávanými síťovacími činidly. Po sesíťování PVA dojde ke stabilizaci vzorku, čímž bude zajištěna možnost manipulace se vzorkem a prověření stupně orientace vláken ve vrstvě pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu. Prstencové kolektory byly umístěny 30 mm pod špičku kapiláry, přičemž zvlákňování probíhalo nejlépe při napětí +17 kV a rychlosti dávkování 1,6 ml/hod. Snímky vytvořené nanovlákně vrstvy z rastrovacího elektronového mikroskopu jsou uvedeny v příloze 3.



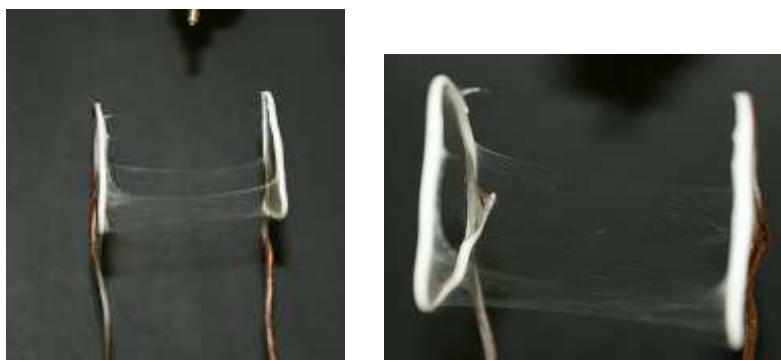
Obr. 25: Nanovlákně vrstva zhotovená na kolektorech tvořených dvojicí prstenců z měděných drátků

Experiment 2

Z důvodů zjištění vlivu tvaru kolektoru na ukládání vláken bylo vyzkoušeno zvlákňování na kolektor trojúhelníkového tvaru viz (obr. 26). Uzemněné trojúhelníkové kolektory o stranách 3 cm, ve vzájemné vzdálenosti 45 mm byly umístěny 30 mm pod kapilárou. Zvlákňování roztoku PVA o koncentraci 12% bez použitých síťovacích činidel probíhalo při napětí +17 kV a dávkování 1,6 ml/h. Vlákná se ukládala paralelně mezi trojúhelníkové kolektory a koncentrovala se převážně do vrcholů trojúhelníků viz (obr. 27), neboť právě tato místa vykazovala vyšší hodnotu potenciálu. Následovalo zvlákňování roztoku PVA o koncentraci 12% s použitými síťovacími činidly, aby bylo možné se vzorky manipulovat a ověřit vlákennou orientaci použitím rastrovacího elektronového mikroskopu. Zvlákňování započalo při napětí +17 kV a rychlosti dávkování 1,6 ml/h. S ponechanou rychlostí dávkování bylo postupně zvyšováno napětí. Při hodnotě napětí +20 kV probíhal zvlákňovací proces nejvýhodněji. Zvlákňování bylo plynulé s poměrně rychlým průběhem. V příloze 4 jsou uvedeny snímky nanovláknenné vrstvy z rastrovacího elektronového mikroskopu.



Obr. 26: Trojúhelníkové kolektory



Obr. 27: Nanovláknenná vrstva vytvořena na trojúhelníkových kolektorech z měděných drátků

Experiment 3

Jelikož použitím nehomogenních kolektorů docházelo k poměrně dobré orientaci vláken, jevílo se výhodné zůstat u kruhového typu kolektorů. Bylo ovšem zapotřebí zvýšit produktivitu vyráběných vláken, z toho důvodu následoval experiment s diskovými kolektory umístěnými na posuvném zařízení dle [14]. Díky tomuto zařízení bylo možné měnit vzdálenost mezi disky, čímž by mohla být vyráběna i vlákna dosahující větších délek. Uzemněné duralové disky viz (obr. 28) o průměru 87 mm, tloušťce 5 mm ve vzájemné vzdálenosti 40 mm byly umístěny 30 mm pod špičku kapiláry. Při přiváděném napětí +16 kV a dávkování 12%-ního roztoku PVA s přidanými síťovacími činidly rychlostí 2,1 ml/h pokryla vlákna nejprve povrch disků a poté teprve následovalo jejich paralelní ukládání, které započalo na vnitřních stranách, posléze až na vnějších okrajích. Příliš velký průměr disků a zřejmě i velká tloušťka disků způsobily, že vlákna se neukládala na hrany diskových kolektorů a nevykazovala také přílišnou orientaci. Se zvyšující se vzdáleností disků od sebe docházelo ke snižující se koncentraci podélného ukládání vláken a také k ještě nižší orientaci vláken. Tento způsob se tedy nejevil jako příliš výhodný. Z toho důvodu došlo k redukci průměru kolektorů a jejich tloušťkového rozměru.



Obr. 28: Diskové kolektory o průměru 87 mm

Experiment 4

Nové diskové kolektory viz (obr. 29) z duralu o průměru 25 mm a tloušťce 1,2 mm se umístily opět na posuvné zařízení, 45 mm od špičky kapiláry. Zvlákňování započalo při vzájemné vzdálenosti kolektorů 25 mm od sebe, při napětí +18,7 kV a dávkování 2,6 ml/h. Vlákna pokryla nejprve plochy kolektorů, poté se začala ukládat i paralelně. Vzdálenost jehly od kolektorů byla snižována až na 35 mm, naopak vzdálenost mezi

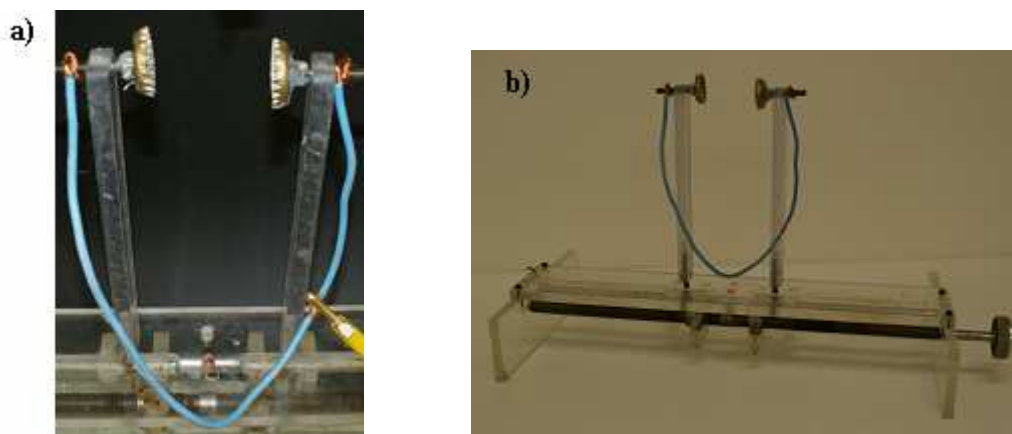
disky se postupně zvyšovala až na 55 mm. Vlákná vykazovala poměrně vysokou orientaci, maximální délka vláken činila ovšem jen 55 mm. Při podélném ukládání nanovláken docházelo během zvlákňovacího procesu k tvorbě zákrutů vrstvy pomocí rotačního mechanismu. Snímky příze z rastrovacího elektronového mikroskopu jsou uvedeny v příloze 4. Na snímcích je patrné, že použití rotačního mechanismu během zvlákňování nebylo příliš výhodnou volbou. Další ukládání vláken na vrstvu již opatřenou zákruty způsobilo, že tato vlákna již nevykazovala přílišnou podélnou orientaci, ale byla orientována v podstatě nahodile. SEM snímky vzniklé nanovláknenné vrstvy jsou uvedeny v příloze 5.



Obr. 29: PVA příze zhotovena na diskovém kolektoru

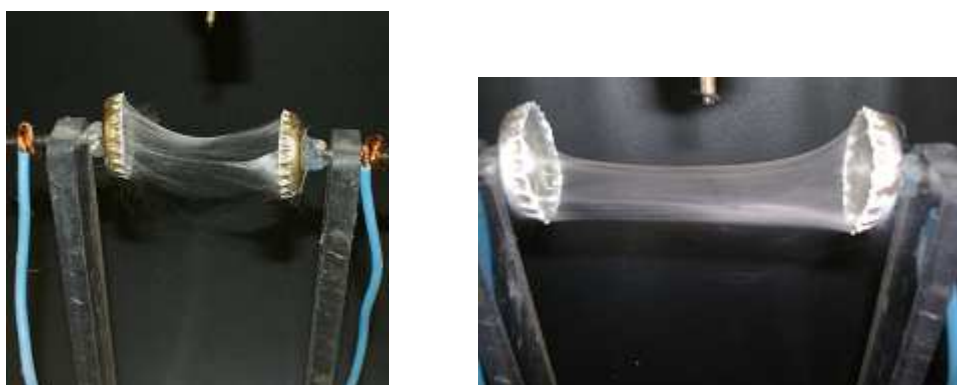
Experiment 5

Z důvodu dosažení větších délek vláken a také vyšší orientace vláken bylo zapotřebí zvýšit intenzitu elektrického pole. Následovalo tedy nové konstrukční řešení kolektorů. Kruhový tvar se jevil jako výhodný, byl tedy ponechán. Úprava se zaměřila na tvar hrany kolektorů z důvodu koncentrace nanovláken do míst s vyšším potenciálem, tedy s ostrými hranami. Byly sestaveny kolektory nové a to z korunkových uzávěrů viz (obr. 30), které by měly docílit vyšší intenzity elektrického pole a vyšší jednosměrné orientace nanovláknenné vrstvy. Průměr kolektorů činil 25 mm, vzdálenost od špičky kapiláry byla 5 mm.



Obr. 30: a) Kolektory tvořené korunkovými uzávěry, b) kolektory umístěny na posuvném zařízení

Zvlákňování 12%-ního PVA s přidávanými síťovacími činidly započalo při napětí +16,5 kV a dávkování 1 ml/hod. Kolektory umístěné ve vzájemné vzdálenosti 60 mm, byly během zvlákňování vzájemně oddalovány až na vzdálenost 72 mm, čímž docházelo zároveň i ke dloužení ukládaných vláken. Vlákná se paralelně ukládala primárně na ostré hrany kolektorů viz (obr. 31), vykazovala vysokou orientaci a pomocí rotačního mechanismu bylo možné opatřit nanovlákná zákrutem a získat tedy nanovláknennou přízi. Snímky vláknenných vrstev z rastrovacího elektronového mikroskopu jsou uvedeny v příloze 6, snímky nanovláknenné příze jsou uvedeny v příloze 8. Jak ukazují snímky v příloze 8, nevykazovala vlákna v přízi přílišnou orientaci, vlákna se ukládala spíše nahodile. Bylo to způsobeno opatřováním vláknenné vrstvy zákrutem již během zvlákňovacího procesu. Vytvořená vrstva byla již zakrucována, přičemž zároveň se na ni ukládala další vyráběná vlákna. Při výrobě následujících přízí došlo tedy k vytvoření zákrutů až po ukončení zvlákňovacího procesu.



Obr. 31: Vláknenná vrstva PVA zhotovena na kolektorech tvořených korunkovými uzávěry při různých vzdálenostech kolektorů

Experiment 6

Následoval experiment zvlákňování nanovláken na paralelně umístěné obdélníkové kolektory dle [21]. Jednalo se o soustavu šesti kolektorů viz (obr. 32) s rozměry jednotlivých kolektorů 5 x 20 mm umístěnými vedle sebe ve vzájemných vzdálenostech 25 mm nacházejících se 40 mm pod špičkou kapiláry. Při napětí +15 kV a dávkování 0,8 ml/hod probíhalo zvlákňování 12%-ního PVA. Vlákná se ukládala nejprve paralelně mezi kolektory umístěnými pod kapilárou a to od okrajů obdélníkových destiček směrem k jejich středu. S rostoucí dobou zvlákňování se vlákna ukládala i na kolektory vzdálenější od kapiláry.



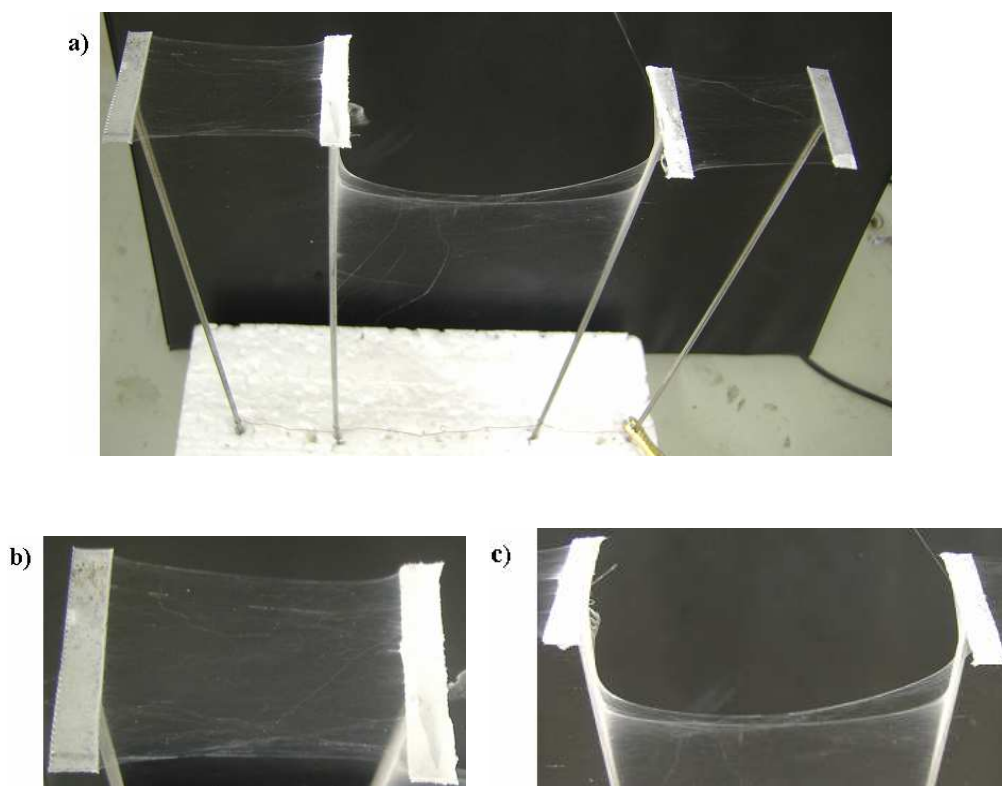
Obr. 32: Soustava šesti obdélníkových kolektorů

Se zvyšujícím se napětím (+17kV) se vlákna ukládala nejprve na kolektory vzdálenější od kapiláry, poté teprve na kolektory umístěné blíže pod kapilárou.

Experiment 7

V následujícím experimentu docházelo k postupnému vzájemnému oddalování kolektorů a zároveň také ke snižování počtu kolektorů. Nový kolektor byl tvořen čtyřmi obdélníkovými kolektory, přičemž vnitřní byly umístěny ve vzájemné vzdálenosti 80 mm. Byly k nim připojeny další dva kolektory vzdálené 40 mm viz (obr. 33). S ponechanou vzdáleností kolektorů od trysky a dávkováním (viz předchozí experiment) probíhalo zvlákňování při napětí +15,5 kV, které bylo postupně zvyšováno až na hodnotu +16,4 kV, při níž proces probíhal nejvýhodněji. Zvlákňování bylo plynulé, intenzivní, na vzdálenějších kolektorech se vrstva ukládala vysoce rovnoměrně. Ovšem mezi kolektory vzdálenými 80 mm se vlákenná vrstva netvořila, docházelo pouze k ukládání vláken mezi stojny, na nichž byly obdélníkové kolektory umístěny, jak je

ukázáno na obr. 33a) a 33c). SEM snímky vrstev utvořených mezi kolektory vzdálenějšími od kapiláry jsou uvedeny v příloze č. 7.



Obr. 33: a) Nanovláknenné vrstvy vytvořené na čtyřech obdélníkových kolektorech, b) vláknenná vrstva utvořená na vzdálenějších kolektorech, c) vláknenná vrstva utvořená mezi vnitřními kolektory

Sesítování PVA vzorků probíhalo v horkovzdušné komoře při teplotě 130°C po dobu 4 minut. Při zvlákňování z roztoku PVA se ukázalo, že z použitých typů kolektorů vykazovaly nejlepší orientaci vzorky ukládané na obdélníkové kolektory a na kolektory tvořené korunkovými uzávěry. Z toho důvodu probíhalo zvlákňování následujících roztoků polymerů právě na těchto dvou typech kolektorů, které prokázaly nejvýhodnější výsledky.

Experiment 8

Následujícím testovaným polymerem byl polyvinylbutyral 758 T o koncentraci 10%. Zvlákňování ovšem neprobíhalo, neboť docházelo k tuhnutí polymeru bezprostředně po opuštění špičky kapiláry. Byly testovány různé rychlosti dávkování při různém napětí. Po nezdařilých pokusech následovalo použití roztoku polyvinylbutyralu 60 T o koncentraci 10%. Zvlákňování započalo již při napětí +13,5 kV, bylo postupně

zvyšováno až na hodnotu +18 kV, při níž proces probíhal nejefektivněji. Dávkování probíhalo rychlostí 3 ml/hod na dvou obdélníkových kolektorech vzdálených od sebe 40 mm. Tryska se nacházela ve vzdálenosti 25 mm nad obdélníkovými kolektory. Vláknenná vrstva vykazovala vysokou orientaci v podélném směru, přičemž ukládání vláken probíhalo vysoce rovnoměrně.

Experiment 9

Zvlákňování roztoku PVB s ukládáním na korunkové uzávěry probíhalo velmi efektivně. Při napětí +16 kV s dávkováním polymerního roztoku 3 ml/h docházelo velmi rychle k vytvoření nanovláknenné orientované vrstvy na kolektory s počáteční vzájemnou vzdáleností 50 mm viz (obr. 34). V průběhu zvlákňovacího procesu byly kolektory od sebe oddalovány posuvným mechanismem a to na vzdálenost 55 mm, čímž docházelo zároveň ke dloužení vláken. Vláknenná vrstva z PVB vykazovala poměrně dobrou soudržnost, nečinilo tedy větší problémy opatřit ji zákrutem pomocí rotačního mechanismu a získat tak nanovláknennou přízi. Snímky PVB příze získané z rastrovacího elektronového mikroskopu jsou uvedeny v příloze č. 9.



Obr. 34: Zvlákňování roztoku PVB s použitím kolektorů tvořených korunkovými uzávěry

3.4 Obrazová analýza

Pomocí obrazového analyzátoru LuciaTM G byly na zhotovených SEM snímcích zkoumány průměry a úhly vláken nanovláknenných vrstev, aby bylo možné porovnat jednotlivé způsoby zvlákňování z hlediska orientace vláknenné vrstvy a také z hlediska jemnosti vyrobených vláken.

3.4.1 Zjišťování hodnot průměrů vláken v nanovlákných vrstvách

Na jednotlivých snímcích nanovlákných vrstev byly zjišťovány hodnoty průměrů vláken. Bylo měřeno 50 hodnot, pokud snímek zobrazoval jen slabou nanovláknou vrstvu, bylo naměřeno 40 hodnot. V následujících tabulkách jsou uvedeny jednotlivé výsledky měření, pod tabulkami se nachází průměr, směrodatná odchylka a minimální a maximální získaná hodnota průměru vlákna.

Tab. 1: Průměry PVA vláken vytvořených na prstencových kolektorech

prstencové kolektory	
Položka	Délka
1.	442,45
2.	380,55
3.	319,06
4.	741,79
5.	312,84
6.	644,03
7.	312,84
8.	312,84
9.	435,81
10.	442,39
11.	345,56
12.	257,94
13.	380,55
14.	461,8
15.	356,64
16.	539,99
17.	478,6
18.	319
19.	312,84
20.	312,84
21.	283,3
22.	675,24
23.	517,94
24.	380,61
25.	375,4
26.	364,74
27.	353,84
28.	380,55
29.	395,65
30.	322,01
31.	437,77

Tab. 2: Průměry PVA vláken vytvořených na trojúhelníkových kolektorech

trojúhelníkové kolektory	
Položka	Délka
1.	339,9
2.	265,88
3.	368,71
4.	501,47
5.	304,02
6.	280,78
7.	247,32
8.	280,81
9.	297,28
10.	287,96
11.	236,09
12.	304,02
13.	233,17
14.	297,27
15.	247,32
16.	224,25
17.	224,29
18.	236,08
19.	265,87
20.	268,4
21.	312,85
22.	260,73
23.	224,25
24.	268,44
25.	297,24
26.	224,25
27.	258,11
28.	268,4
29.	233,17
30.	224,29
31.	215

32.	427,98
33.	356,1
34.	382,8
35.	428
36.	428,01
37.	414,61
38.	382,8
39.	789,18
40.	375,37

32.	317,16
33.	233,17
34.	268,4
35.	363,11
36.	260,73
37.	287,97
38.	221,2
39.	215
40.	198,54

Průměr	St.odchylka	Minimum	Maximum	Průměr	St.odchylka	Minimum	Maximum
414,56	117,47	257,94	789,18	271,57	54,32	198,54	501,47

Lze pozorovat, že nanovláknenná vrstva zhotovená na trojúhelníkových kolektorech je tvořena vlákny menších průměrů, než je tomu u vrstvy tvořené na kolektorech prstencových. Při zvlákňování na trojúhelníkové kolektory bylo použito vyšší napětí, což má za následek tvorbu jemnějších vláken, jistou roli bude hrát zřejmě i vzájemná vzdálenost kolektorů, která je u trojúhelníkových o 5 mm větší.

Následovalo měření průměrů vláken u PVA vrstvy zhotovené na diskových kolektorech viz tab. 3. Bylo zjištěno, že se zvyšujícím se napětím a vzájemnou vzdáleností kolektorů dochází ke tvorbě jemnějších vláken. První tabulka zobrazuje průměry vláken v nanovláknenné vrstvě, která byla zhotovena na diskových kolektorech umístěných ve vzájemné vzdálenosti 40 mm při přiváděném napětí 19kV. V prostřední tabulce jsou naměřeny průměry nanovláknenné vrstvy zhotovené na kolektorech vzdálených od sebe 45 mm, přičemž zvlákňování probíhalo při napětí 20kV. Poslední tabulka zobrazuje hodnoty průměrů vláken zhotovených při napětí 20kV, vzájemná vzdálenost disků činila 50mm.

Tab. 3: Průměry vláken nanovlákněných vrstev zhotovených na diskových kolektorech při odlišných procesních podmínkách

1. diskové kolektory (vzdálenost disků=40mm, napětí=+19kV)		2. diskové kolektory (vzdálenost disků=45mm, napětí=+20kV)		3. Diskové kolektory (vzdálenost disků=50mm, napětí=+20kV)	
Položka	Délka	Položka	Délka	Položka	Délka
1.	571,73	1.	315,75	1.	358,35
2.	450,45	2.	297,72	2.	307,29
3.	375,39	3.	270,92	3.	274,84
4.	722,02	4.	351,04	4.	347,65
5.	375,36	5.	263,15	5.	245,83
6.	477,75	6.	290,64	6.	223,71
7.	318,5	7.	263,15	7.	234,02
8.	322,9	8.	238,27	8.	184,37
9.	375,37	9.	268,33	9.	332,37
10.	500,82	10.	260,5	10.	239,99
11.	480,69	11.	263,15	11.	289,89
12.	382,81	12.	238,27	12.	278,26
13.	322,9	13.	506,14	13.	247,74
14.	322,9	14.	372,11	14.	264,33
15.	335,73	15.	263,12	15.	278,26
16.	404,3	16.	343,08	16.	313,37
17.	356,1	17.	300,02	17.	247,74
18.	530,84	18.	270,92	18.	247,74
19.	503,6	19.	268,34	19.	283,3
20.	375,37	20.	226,37	20.	165,48
21.	322,9	21.	300,03	21.	245,83
22.	300,3	22.	263,15	22.	276,56
23.	322,92	23.	249,61	23.	304,19
24.	456,65	24.	379,51	24.	307,29
25.	318,5	25.	270,92	25.	186,91
26.	692,13	26.	300,02	26.	184,37
27.	322,9	27.	268,33	27.	245,82
28.	285,88	28.	332,85	28.	304,19
29.	270,69	29.	283,41	29.	247,74
30.	424,67	30.	306,88	30.	253,39
31.	356,12	31.	343,08	31.	234,02
32.	424,7	32.	260,46	32.	274,84
33.	456,67	33.	353	33.	247,73
34.	375,36	34.	263,1	34.	338,01
35.	546,56	35.	300,02	35.	156,69
36.	375,36	36.	283,41	36.	262,54
37.	437,74	37.	306,88	37.	221,58
38.	300,3	38.	268,33	38.	194,34
39.	318,53	39.	300,03	39.	206,13
40.	382,81	40.	368,37	40.	234,02
41.	339,92				
42.	322,9				
43.	285,87				
44.	318,5				

45.	382,81
46.	318,5
47.	375,37
48.	414,61
49.	489,42
50.	322,9

Průměr 1.	St.odchylka	Minimum	Maximum
296,81	50,72	226,37	506,14

Průměr 2.	St.odchylka	Minimum	Maximum
395,36	96,9	270,69	722,02

Průměr 3.	St.odchylka	Minimum	Maximum
257,27	48,13	156,69	358,35

V následujících tabulkách (tab. 4 a 5) jsou uvedeny průměry vláken nanovlákných vrstev získaných ukládáním na obdélníkové kolektory a kolektory tvořené korunkovými uzávěry.

Tab. 4: Průměry PVA vláken vytvořených na obdélníkových kolektorech

obdélníkové kolektory (vzájemná vzdálenost = 40mm, napětí = +16,4kV)	
Položka	Délka
1.	427,94
2.	466,46
3.	311,28
4.	214,61
5.	255,2
6.	181,67
7.	244,07
8.	312,15
9.	228,76
10.	292,13
11.	228,76
12.	242,44
13.	181,67
14.	234
15.	234
16.	301,6
17.	240,74
18.	269,2
19.	482,49

Tab. 5: Průměry PVA vláken vytvořených na kolektorech tvořených korunkovými uzávěry

korunkové uzávěry (vzájemná vzdálenost = 72mm, napětí = +16,5kV)	
Položka	Délka
1.	315,13
2.	252,98
3.	199,31
4.	267,81
5.	169,38
6.	239,54
7.	234,89
8.	267,81
9.	252,97
10.	273,92
11.	210,09
12.	241,82
13.	252,98
14.	273,92
15.	199,31
16.	241,83
17.	169,38
18.	234,89
19.	239,54

20.	313,77
21.	297,96
22.	346,37
23.	293,9
24.	274,45
25.	355,4
26.	353,3
27.	373,09
28.	244,92
29.	244,98
30.	391,87
31.	403,95
32.	328,64
33.	309,82
34.	309,82
35.	298,15
36.	309,98
37.	382,72
38.	356,63
39.	263,93
40.	346,37
41.	297,96
42.	277,18
43.	309,98
44.	263,81
45.	285,67
46.	353,3
47.	309,82
48.	346,37
49.	298,15
50.	249,78

20.	241,83
21.	267,81
22.	210,09
23.	333,84
24.	267,8
25.	178,88
26.	265,75
27.	241,83
28.	193,69
29.	232,53
30.	193,68
31.	202,06
32.	273,92
33.	306,26
34.	210,09
35.	199,31
36.	202,06
37.	202,06
38.	273,92
39.	232,53
40.	273,92
41.	241,83
42.	202,06
43.	267,81
44.	353,1
45.	241,83
46.	273,92
47.	285,75
48.	285,75
49.	353,1
50.	252,98

Průměr	St.odchylka	Minimum	Maximum
302,82	64,55	181,67	482,49

Průměr	St.odchylka	Minimum	Maximum
245,99	42,55	169,38	353,1

Výsledky ukazují, že nanovláknenná vrstva zhotovená na kolektorech z korunkových uzávěrů byla tvořena jemnějšími vlákny. Počáteční vzdálenost kolektorů činila 60 mm, v průběhu zvlákňování (při napětí +16,5 kV) docházelo k postupnému oddalování korunkových uzávěrů od sebe a to až na vzdálenost 72 mm. Vyšší vzdálenost vedla ke vzniku jemnějších vláken oproti vláknům zhotovených na obdélníkových kolektorech ve vzájemné vzdálenosti 40 mm.

Následující tabulka (tab. 6) zaznamenává průměry vláken v polyvinylbutyralové přízi. Lze pozorovat, že naměřené hodnoty jsou značně vyšší, než hodnoty průměru vláken v přízi z polyvinylalkoholu (tab. 7).

Tab. 6: Průměry vláken v přízi z PVB

PVB-příze	
Položka	Délka
1.	666,73
2.	417,36
3.	693,32
4.	790,34
5.	936,46
6.	666,79
7.	907,31
8.	624,94
9.	605,35
10.	548
11.	666,79
12.	624,86
13.	558,95
14.	856
15.	605,38
16.	809,31
17.	548,07
18.	558,9
19.	605,38
20.	496,31
21.	471,41
22.	548
23.	605,38
24.	519,91
25.	558,9
26.	605,35
27.	714,58
28.	542,49
29.	496,29
30.	451,98
31.	662,17
32.	438,46
33.	590,24
34.	624,86
35.	605,38
36.	548,07
37.	451,92
38.	496,29
39.	496,29
40.	624,94
41.	731,18
42.	564,34
43.	714,61
44.	624,86
45.	883,71
46.	714,58
47.	519,91
48.	639,08

Tab. 7: Průměry vláken v přízi z PVA

PVA-příze	
Položka	Délka
1.	216,86
2.	244,23
3.	302,92
4.	273,06
5.	239,49
6.	237,09
7.	257,94
8.	306,71
9.	264,52
10.	214,21
11.	214,21
12.	172,71
13.	191,59
14.	244,22
15.	257,94
16.	239,49
17.	246,58
18.	302,94
19.	197,48
20.	270,96
21.	273,07
22.	287,38
23.	289,39
24.	273,06
25.	273,05
26.	306,71
27.	291,35
28.	244,23
29.	273,06
30.	264,52
31.	264,52
32.	302,94
33.	279,27
34.	279,27
35.	246,58
36.	291,34
37.	197,48
38.	206,03
39.	206,03
40.	214,21
41.	345,41
42.	273,07
43.	203,22
44.	291,35
45.	353,61
46.	244,23
47.	374,11
48.	279,3

49.	697,67
50.	666,73

49.	287,38
50.	273,06

Průměr	St.odchylka	Minimum	Maximum	Průměr	St.odchylka	Minimum	Maximum
619,92	119,28	417,36	936,46	261,67	41,64	172,71	374,11

3.4.2 Zjišťování hodnot úhlů vláken v nanovláknenných vrstvách

Úhly byly měřeny pomocí obrazového analyzátoru LuciaTM G u vrstev vykazujících nejvyšší orientaci, tedy u PVA vrstvy zhotovené na obdélníkových kolektorech a u PVA vrstvy vytvořené na kolektorech z korunkových uzávěrů. V tabulce 8 a 9 lze pozorovat, že odchylky úhlů od předepsaného nulového úhlu byly jen nepatrné, což dokazuje, že použitím nehomogenních kolektorů došlo k vytvoření vysoce orientovaných nanovláknenných vrstev.

Tab. 8: naměřené úhly vláken u nanovláknenné vrstvy PVA zhotovené na obdélníkových kolektorech

obdélníkové kolektory	
Položka	Úhel
1.	0,25
2.	1,31
3.	5,2
4.	1,14
5.	5,06
6.	0,2
7.	3,9
8.	1,54
9.	1,92
10.	3,06
11.	0,5
12.	6,45
13.	5,61
14.	0,07
15.	1,67
16.	1,45
17.	1,19
18.	4,87
19.	2,05
20.	0,91
21.	1,59

Tab. 9: naměřené úhly vláken u nanovláknenné vrstvy PVA zhotovené na korunkových uzávěrech

Korunkové uzávěry	
Položka	Úhel
1.	0,34
2.	1,13
3.	0,87
4.	0,76
5.	0,67
6.	0,06
7.	0,1
8.	0,56
9.	0,72
10.	0,57
11.	1,06
12.	0,23
13.	2,82
14.	2,17
15.	3,5
16.	3,17
17.	2,97
18.	5,38
19.	5,84
20.	1,87
21.	1,87

22.	5,81
23.	3,79
24.	2,56
25.	3,87
26.	3,38
27.	3,41
28.	2,23
29.	0,89
30.	2,82
31.	10,18
32.	1,01
33.	2,82
34.	0,06
35.	1,01
36.	2,05
37.	1,75
38.	4,92
39.	1,15
40.	1,46

22.	2,29
23.	2,25
24.	0,42
25.	1,04
26.	1,45
27.	3,27
28.	1,67
29.	0,47
30.	0,02
31.	2,73
32.	1,54
33.	4,51
34.	0,42
35.	3,37
36.	0,56
37.	2,32
38.	2,68
39.	2,92
40.	1,48

Průměr	St.odchylka	Minimum	Maximum
2,63	2,1	0,06	10,18

Průměr	St.odchylka	Minimum	Maximum
1,8	1,43	0,02	5,84

4. ZÁVĚR

Cílem diplomové práce bylo vyrobit orientovanou nanovláknennou vrstvu použitím různých typů nehomogenních kolektorů vytvářejících ve své blízkosti nehomogenní pole. Uplatnění vysoce paralelně orientovaných nanovláknenných vrstev lze očekávat např. v oblasti biomedicíny jako náhrada poškozené svalové tkáně, jako biodegradabilní příze, či jako cílená doprava léčiv zabudovaných do struktury nanovláken. Další předpokládanou možností využití jednosměrně orientovaných nanovláknenných vrstev je oblast elektroniky.

Experimentální část se zabývala konstrukčním řešením nehomogenních kolektorů. Konstrukce se zaměřila na ostré hrany kolektorů způsobující ve své blízkosti nehomogenní elektrické pole, neboť při elektrostatickém zvlákňování jsou nanovláknena primárně ukládána právě do míst s vyšším elektrickým potenciálem. Při experimentech byly nejprve použity kolektory z měděných drátů, následovalo zvlákňování na diskové kolektory umístěné na posuvném zařízení umožňujícím zvyšování vzájemné vzdálenosti disků, kolektory tvořeny korunkovými uzávěry a v poslední fázi probíhaly experimenty na obdélníkových kolektorech.

Výhodou nehomogenních kolektorů je také dloužení vláken při jejich ukládání. Nanovláknena opatřená kladným nábojem jsou přitahována k opačně nabitým kolektorům. Dloužení nanovláken má za následek zlepšení mechanických vlastností vláken, např. zvýšení jejich pevnosti.

Zhotovené nanovláknenné vrstvy byly poskytnuty k testování na vyzařování. Bylo zjištěno, že paralelně jednosměrně orientovaná nanovláknena vykazují jisté druhy záření, neboť je kolem nich pozorována vysoká intenzita elektrického pole. Vzorčky vyrobených nanovláknenných vrstev podstoupily také testování na řezání laserovým paprskem, přičemž testování bylo poměrně úspěšné. Nařezání vysoce jednosměrně orientovaných vláken by mohlo být využito při cílené dopravě léčiv zabudovaných do struktury nanovláken.

Paralelně orientované nanovláknenné vrstvy by mohly najít své uplatnění v široké škále oborů a aplikací, převážně v oblasti biomedicíny. Do budoucna bych doporučila zabývat se výrobou vysoce jednosměrně orientované nanovláknenné vrstvy vyráběné koaxiálním zvlákňováním, což by mohlo umožnit ještě širšího využití nanovláken.

POUŽITÉ ZDROJE

- [1] RAMAKRISHNA, S. – FUJIHARA, K. – TEO W-E. – LIM, T-CH. MA, Z. *An Introduction to Electrospinning and Nanofibers*. 1st edition. [s.l.] : World Scientific, 2005. 382 s. ISBN 981-256-415-2
- [2] ANDRADY, A. L. *Science and Technology of polymer nanofibers*. 1st edition. New Jersey : John Wiley & Sons, Inc., 2008. 403 s. ISBN 978-0-471-79059-4
- [3] Patent specification 364,780. *Improvements in or relating to Processes and Apparatus for the Production of Artificial Filaments*
- [4] HUANG, Z.-M. – ZHANG, Y.-Z. – KOTAKI, M. – RAMAKRISHNA, S. *Science Direct. Composites Science and Technology. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites*. *Composites Science and Technology* 63 (2003). 2223-2253.
- [5] LUKÁŠ, D. - VODSEĎÁLKOVÁ, K. – CHALOUPEK, J. – MIKEŠ, P. KOMÁREK, M. KOŠŤÁKOVÁ, E. - RAAB, M. – SARKAR, A. *Fyzika polymerů*. Vyd. 1. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2008. 180 s. ISBN 978-80-7372-312-5 (brož.).
- [6] SVOBODA, E. – BARTÁK, F. – ŠIROKÁ, M. *Fyzika pro technické obory středních odborných škol*. Vyd. 1. Praha, 1986. ISBN 14-297-86
- [7] *Elektrostatika : Studijní text pro řešitele FO a ostatní zájemce o fyziku* [online]. 2007 [cit. 2009-02-11]. Dostupný z WWW: <<http://fo.cuni.cz/texty/elstat.pdf>>.
- [8] WAGNER, J. – KOPAL, A. *Fyzika II*. Vyd. 2. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 1995. 276s. ISBN 80-7083-118-9
- [9] LUKÁŠ, D. – SARKAR, A. – POKORNÝ, P.: *Self-organization of jets in electrospinning from free liquid surface - A generalized approach*, *Journal of Applied Physics*. Liberec, 2008. Vol. 103. No. 8, 15.
- [10] JIRSÁK, O. - KALINOVÁ, K. *Netkané textilie*. Vyd. 1. Liberec : Technická univerzita v Liberci, 2003. 129 s. ISBN 80-7083-746-2 (brož.).
- [11] *Vysoká škola chemicko-technologická v Praze : Stanovení viskozity roztoků* [online]. 2008 [cit. 2009-03-10]. Dostupný z WWW: <http://www.vscht.cz/met/stranky/vyuka/labcv/labor/res_stanoveni_viskozity_roztoku/index.htm>

- [12] FEYNMAN, R.P. - LEIGHTON, R.B. - SANDS, M. *Feynmanovy přednášky z fyziky s řešenými příklady*. 1. vyd. Havlíčkův Brod : Fragment, 2001. 3 sv. (806s.). ISBN 80-7200-420-4
- [13] *SPŠE-slaboproud : Harmonická analýza* [online]. 2001 [cit. 2009-03-25]. Dostupný z WWW: <<http://slaboproud.sweb.cz/elt2/stranky1/elt048.htm>>
- [14] DALTON, P. D. – KLEE, D. – MÖLLER, M. *Science direct. Electrospinning with dual collection rings*. Polymer Communication 46(2005) 611-614.
- [15] KREBSOVÁ, M. *Nauka o polymerech*. 1. vyd. Liberec : Vysoká škola strojní a textilní v Liberci, 1979. 223 s.
- [16] *Marion* [online]. [2006] , 2008 [cit. 2009-04-25]. Dostupný z WWW: <http://www.marionnanosystems.com/files/Product_Guide.pdf >
- [17] *Katedra textilních materiálů: Výzkumná činnost* [online]. 2004 [cit. 2009-05-19]. Dostupný z WWW: <http://www.ft.vslib.cz/depart/ktm/?q=cs/vyzkumna_cinnost>
- [18] PAN, H. – LI, L. – HU, L. – CUI, X. *Science Direkt. Continous aligned polymer fibers produced by a modified electrospinning method*. Polymer 47 (2006) 4901-4904
- [19] *National Center For Environmental Research: Ebony* [online].2002 [cit. 2009-03-23].Dostupný z WWW: <http://images.google.cz/imgres?imgurl=http://es.epa.gov/ncer/events/news/2002/09_05_02b.jpg&imgrefurl=http://es.epa.gov/ncer/events/news/2002/09_05_02a.html&usg=__GtbQPZ7eg1532kWEi-_REA7xKTQ=&h=1038&w=1418&sz=365&hl=cs&start=6&tbnid=nI8SfoKMFZcY6M:&tbnh=110&tbnw=150&prev=/images%3Fq%3Dnanofibers%26gbv%3D2%26hl%3Dcs%26sa%3DG>
- [20] *Nanofiber nonwovens* [online]. 2005 [cit. 2009-03-23]. Dostupný z WWW: <http://www.engr.utk.edu/mse/Textiles/Nanofiber%20Nonwovens_files/image006.jpg>
- [21] BEACHLEY, V. – XUEJUN, W. *Science direct. Effect of electrospinning parameters on the nanofiber diameter and length*. Material Science and Engineering C 29 (2009) 663 – 668.

SEZNAM PŘÍLOH

Příloha 1 – Patenty týkající se elektrostatického zvlákňování

Příloha 2 – Příklady elektrostaticky zvláknitelných polymerů

Příloha 3 - Snímky nanovláknenné vrstvy zhotovené na prstencových kolektorech

Příloha 4 - Snímky nanovláknenné vrstvy zhotovené na trojúhelníkových kolektorech

Příloha 5 - Snímky nanovláknenné vrstvy zhotovené na diskových kolektorech

Příloha 6 - Snímky nanovláknenné vrstvy zhotovené na kolektorech tvořených korunkovými uzávěry

Příloha 7 - Snímky nanovláknenné vrstvy zhotovené na obdélníkových kolektorech

Příloha 8 - Snímky nanovláknenné příze zhotovené na kolektorech tvořených korunkovými uzávěry

Příloha 9 - Snímky nanovláknenné příze zhotovené na kolektorech tvořených korunkovými uzávěry

Příloha 10 - Snímky nanovláknenné příze zhotovené na kolektorech tvořených korunkovými uzávěry

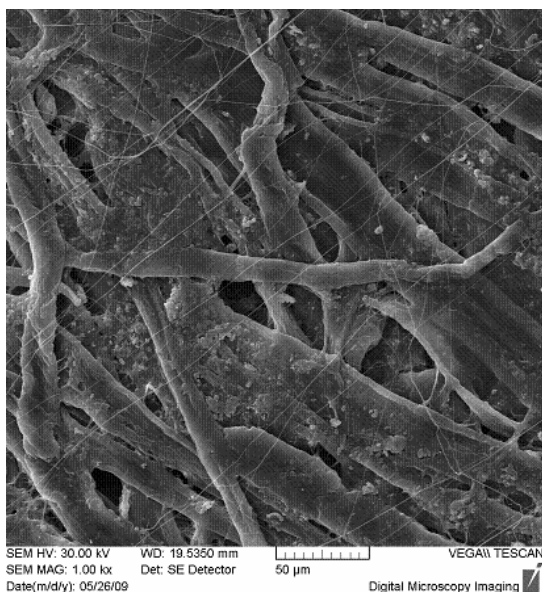
Příloha 1 – Patenty týkající se elektrostatického zvlákňování

rok	jméno	číslo patentu
1902	Cooley, J. F.	U.S. pat. # 692,631
1902	Morton, W. J.	U.S. pat. # 705,691
1903	Cooley, J. F.	U.S. pat. # 745,276
1934–1944	Formhals, A.	U.S. pat. #s 1,975,504; 2,077,373; 2,109,333; 2,116,942; 2,123,992; 2,158,415; 2,158,416; 2,160,962; 2,187,306; 2,323,025; 2,349,950
1929	Hagiwara, K.	U.S. pat. # 1,699,615
1936	Norton, C. L.	U.S. pat. # 2,048,651
1939	Gladding, E. K.	U.S. pat. # 2,168,027
1943	Manning, F. W.	U.S. pat. # 2,336,745
1966	Simons, H. L.	U.S. pat. # 3,280,229
1976	Simm, W., et al.	U.S. pat. # 3,944,258
1977/1978	Martin, G. E., et al.	U.S. pat. # 4,043,331; 4,044,404; 4,127,706
1978	Simm, W., et al.	U.S. pat. # 4,069,026
1980	Fine, J., et al.	U.S. pat. # 4,223,101
1980/1981	Guignard, C.	U.S. pat. # 4,230,650; 4,287,139
1982	Bornat, A.	U.S. pat. # 4,323,525
1985	How, T. V.	U.S. pat. # 4,552,707
1987	Bornat, A.	U.S. pat. # 4,689,186
1989	Martin, G. E., et al.	U.S. pat. # 4,878,908
1991	Berry, J. P.	U.S. pat. # 5,024,789
2000	Scardino, F. L. and Balonis, R. J.	U.S. pat. # 6,106,913
2004	Chu, B., et al.	U.S. pat. # 6,713,011

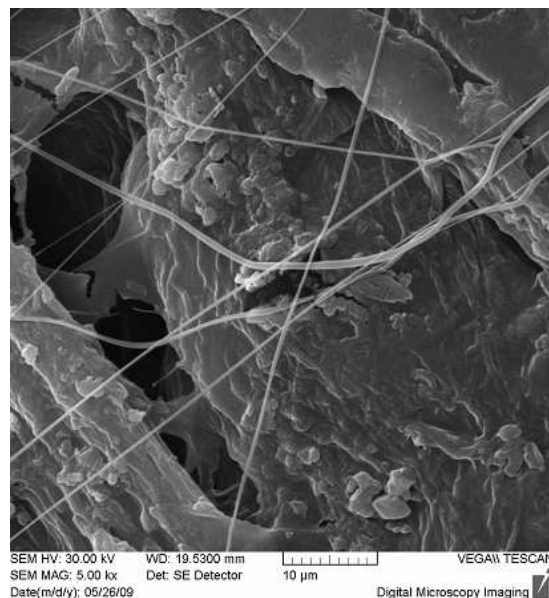
Příloha 2 – Příklady elektrostaticky zvláknitelných polymerů

Polymer	molekulární struktura
Polyamid 6.6, PA6.6	$\left[\text{---} \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \end{array} \text{---} (\text{CH}_2)_4 \text{---} \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \end{array} \text{---} \text{N} \begin{array}{c} \text{H} \\ \end{array} \text{---} (\text{CH}_2)_6 \text{---} \text{N} \begin{array}{c} \text{H} \\ \end{array} \text{---} \right]_n$
Polyuretan, PU	$\left[\text{---} \text{R}' \text{---} \text{O} \text{---} \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \end{array} \text{---} \text{NH} \text{---} \text{R} \text{---} \text{NH} \text{---} \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \end{array} \text{---} \text{O} \text{---} \right]_n$
Polyakrylonitril, PAN	$\left[\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \\ \quad \\ \text{CN} \quad \text{H} \end{array} \right]_n$
Polyvinil alkohol, PVA	$\left[\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{OH} \end{array} \right]_n$
Polycaprolactone, PCL	$\left[\text{---} \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \end{array} \text{---} (\text{CH}_2)_5 \text{---} \text{O} \text{---} \right]_n$
Polystyren, PS	$\left[\begin{array}{c} \text{---} \text{CH} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]_n$

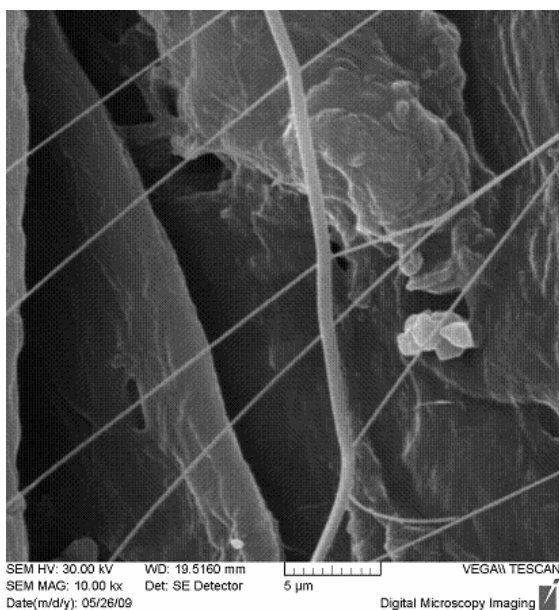
Příloha 3 - Snímky nanovláknenné vrstvy zhotovené na prstencových kolektorech



Obr. 1: SEM snímek 12%PVA při zvětšení 1000x

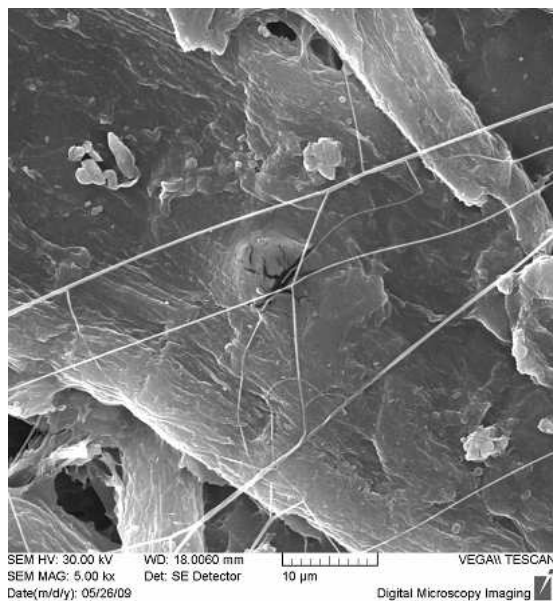


Obr. 2: SEM snímek 12%PVA při zvětšení 5000x

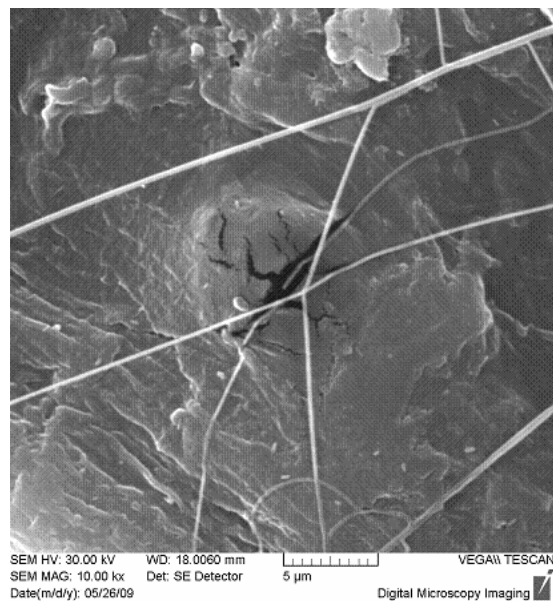


Obr. 3: SEM snímek 12%PVA při zvětšení 10000x

Příloha 4 - Snímky nanovláknenné vrstvy zhotovené na trojúhelníkových kolektorech

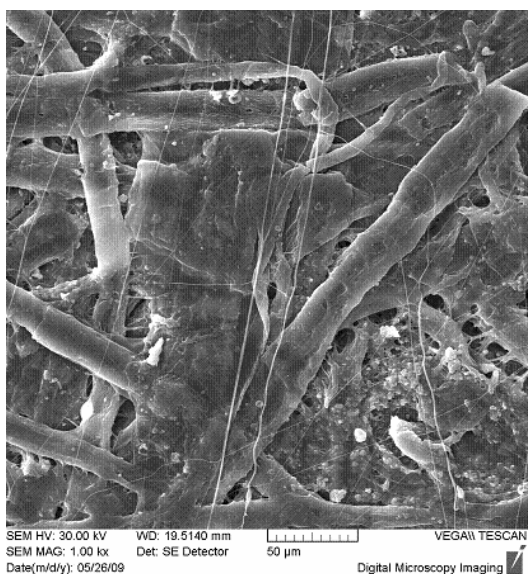


Obr. 4: SEM snímek 12%PVA při zvětšení 5000x

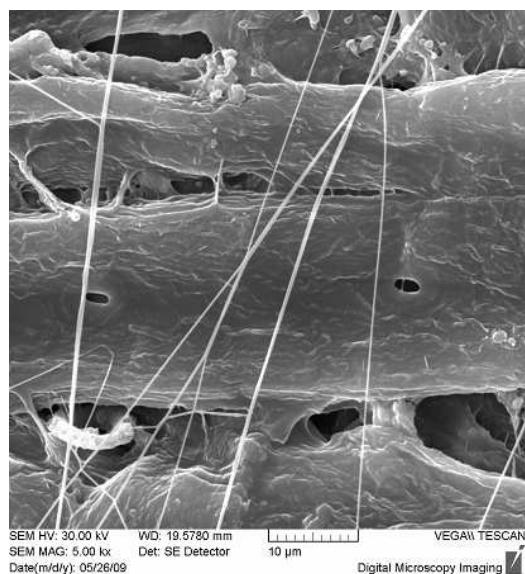


Obr. 5: SEM snímek 12%PVA při zvětšení 10000x

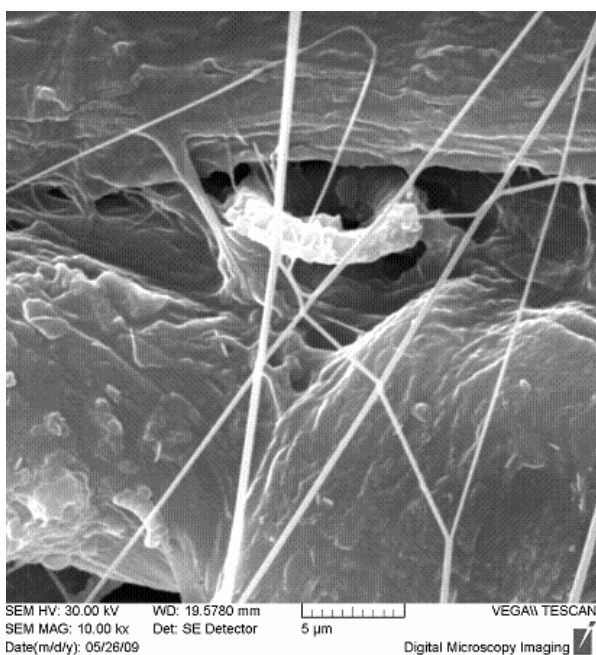
Příloha 5 - Snímky nanovláknenné vrstvy zhotovené na diskových kolektorech



Obr. 6: SEM snímek 12%PVA při zvětšení 10000x

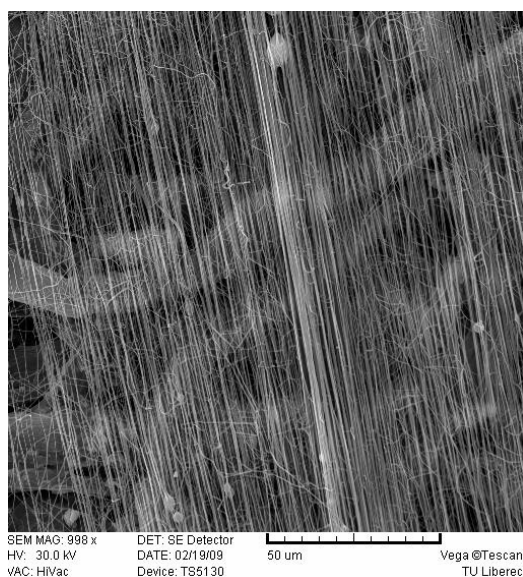


Obr. 7: SEM snímek 12%PVA při zvětšení 1000x

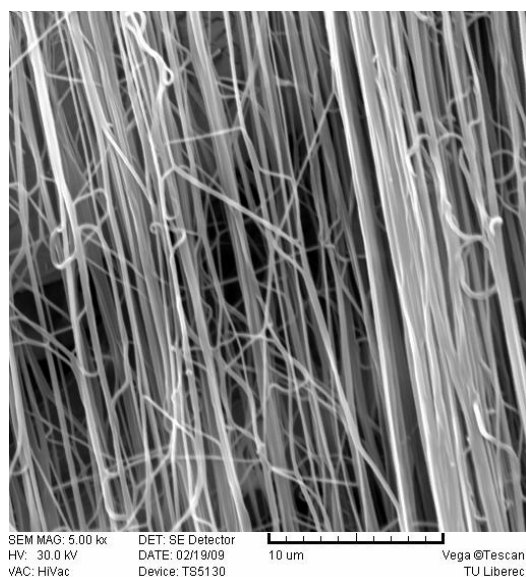


Obr. 8: SEM snímek 12%PVA při zvětšení 10000x

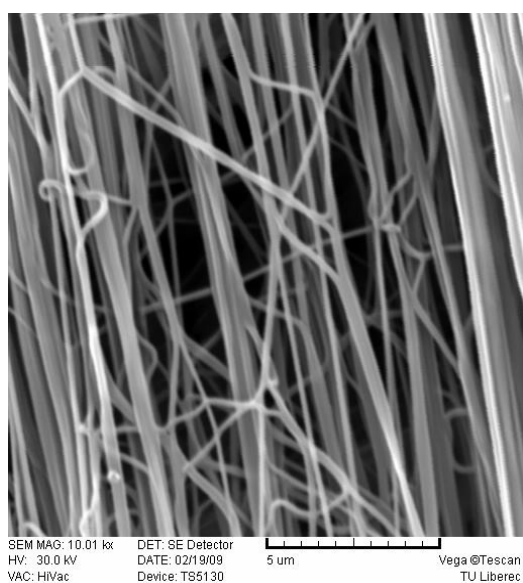
Příloha 6 - Snímky nanovláknenné vrstvy zhotovené na kolektorech tvořených korunkovými uzávěry



Obr. 9: SEM snímek 12%PVA při zvětšení 1000x

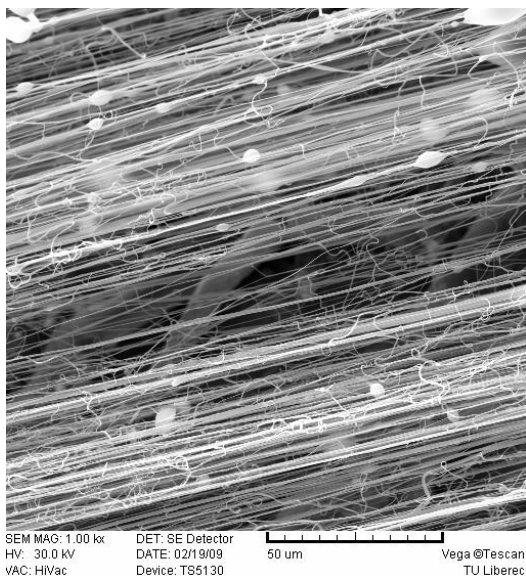


Obr. 10: SEM snímek 12%PVA při zvětšení 5000x

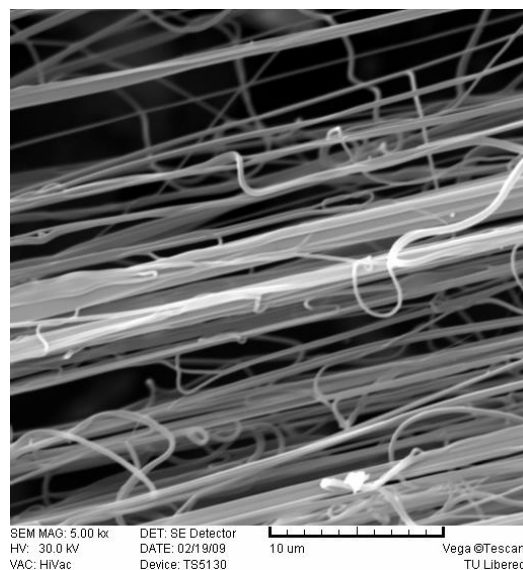


Obr. 11: SEM snímek 12%PVA při zvětšení 10000x

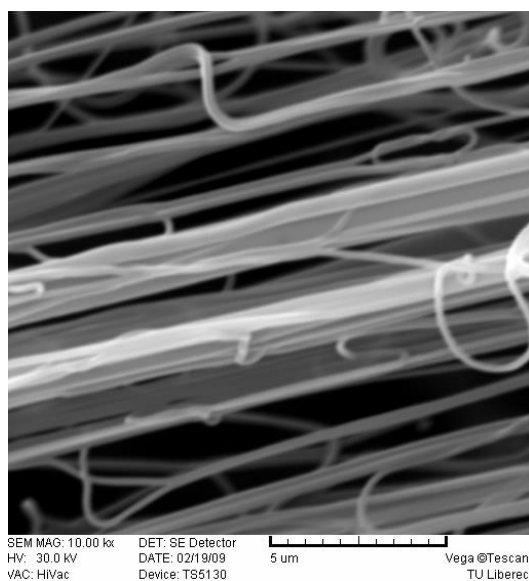
Příloha 7 - Snímky nanovláknenné vrstvy zhotovené na obdélníkových kolektorech



Obr. 12: SEM snímek 12%PVA při zvětšení 1000x

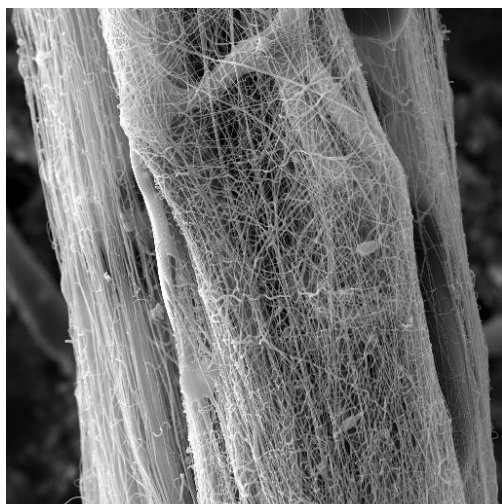


Obr. 13: SEM snímek 12%PVA při zvětšení 5000x

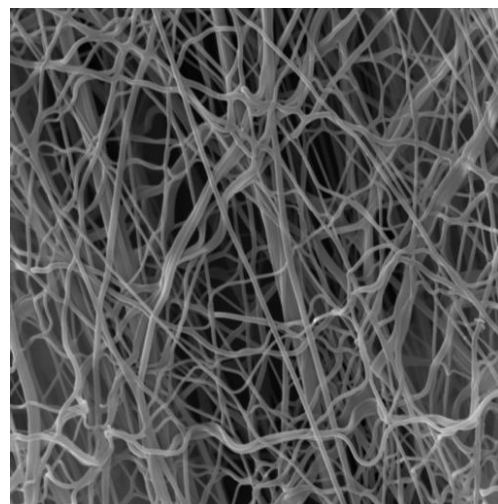


Obr. 14: SEM snímek 12%PVA při zvětšení 10000x

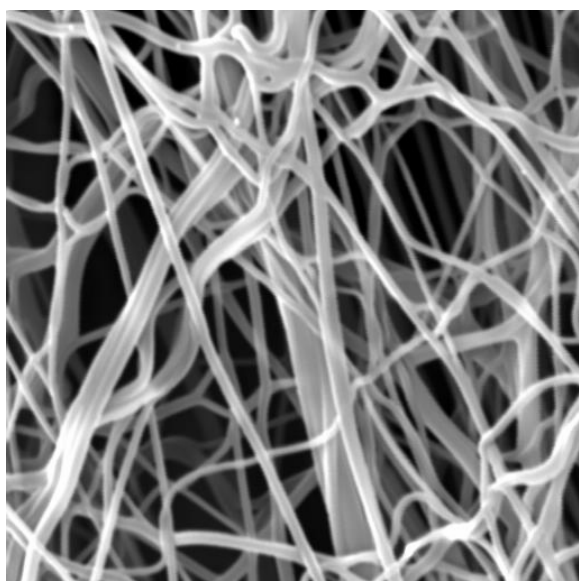
Příloha 8 - Snímky nanovláknenné příze zhotovené na kolektorech tvořených korunkovými uzávěry



Obr. 15: SEM snímek 12%PVA při zvětšení 1000x

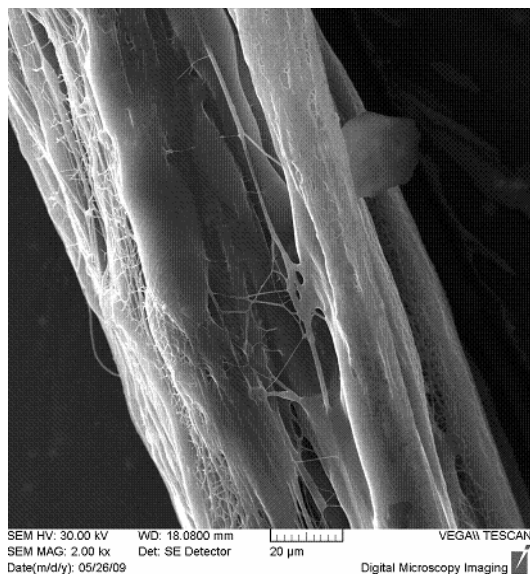


Obr. 16: SEM snímek 12%PVA při zvětšení 5000x

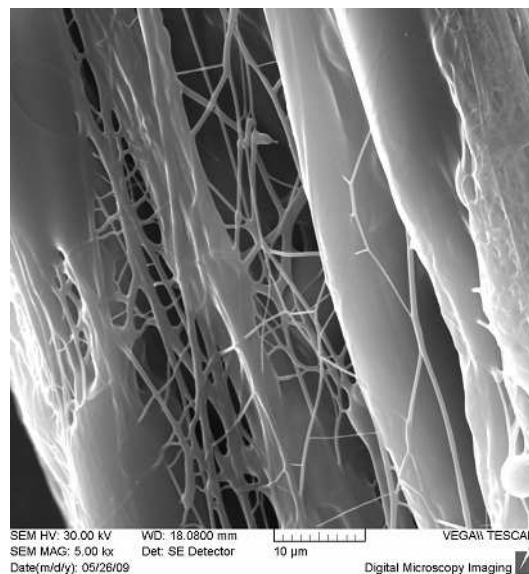


Obr. 17: SEM snímek 12%PVA při zvětšení 10000x

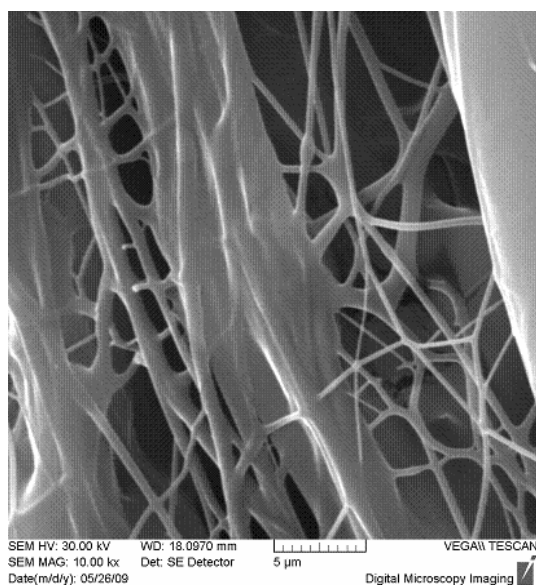
Příloha 9 - Snímky nanovláknenné příze zhotovené na kolektorech tvořených korunkovými uzávěry



Obr. 18: SEM snímek 12%PVA při zvětšení 2000x

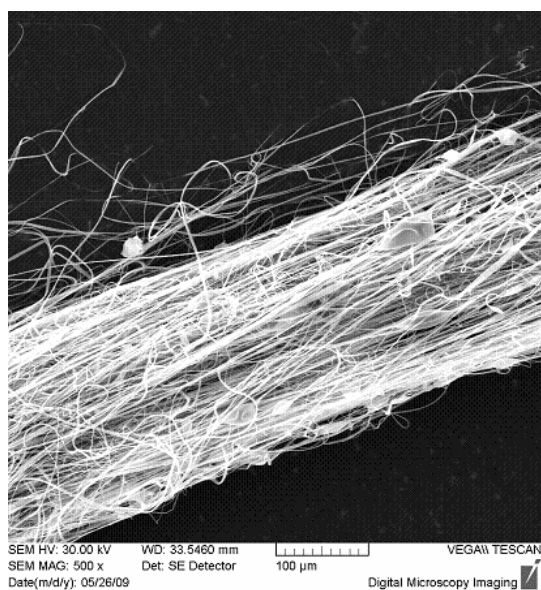


Obr. 19: SEM snímek 12%PVA při zvětšení 5000x



Obr. 20: SEM snímek 12%PVA při zvětšení 10000x

Příloha 10 - Snímky nanovláknenné příze zhotovené na kolektorech tvořených korunkovými uzávěry



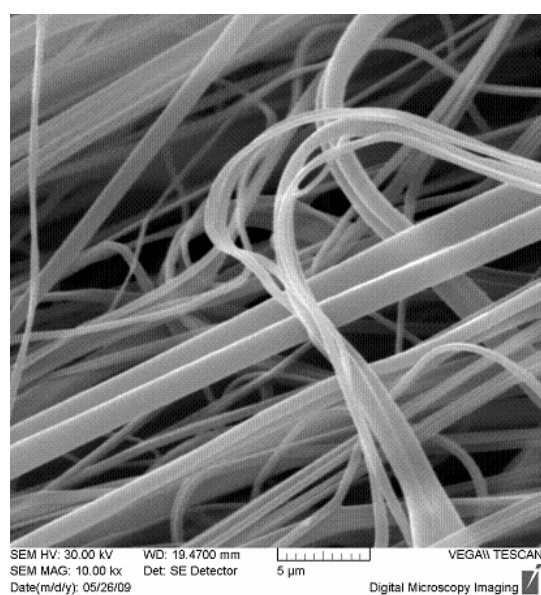
Obr. 21: SEM snímek 10%PVB při zvětšení 500x



Obr. 22: SEM snímek 10%PVB při zvětšení 2000x



Obr. 23: SEM snímek 10%PVB při zvětšení 5000x



Obr. 24: SEM snímek 10%PVB při zvětšení 10000x